

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

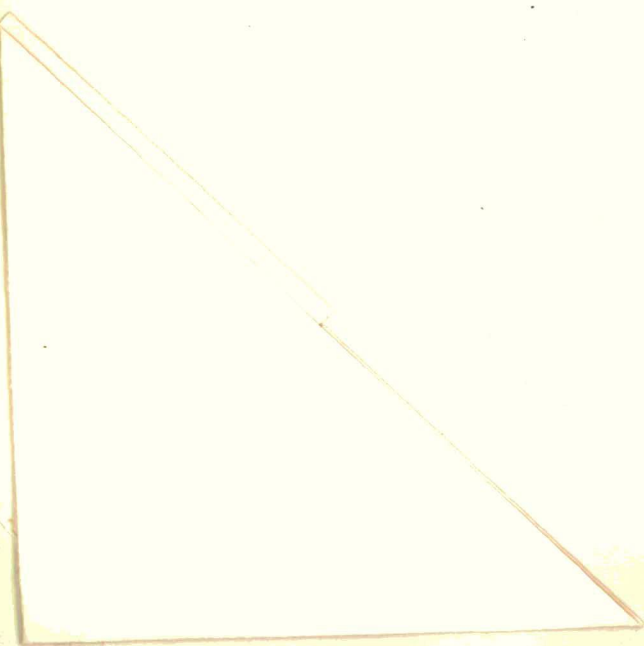
TOMUS XXIV

FASCICULI 3

AUSHAF 24 (3) 351—424 (1978)

HU ISSN 0001—6721

SZEGED, HUNGARIA
1978



ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XXIV

FASCICULI 3

AUSHAF 24 (3) 351—424 (1978)

HU ISSN 0001—6721

87528

SZEGED, HUNGARIA
1978

Adiuvantibus

M. BARTÓK, G. BERNÁTH, L. CSÁNYI, J. CSÁSZÁR, P. FEJES, F. GILDE, P. HUHN,
I. KETSKEMÉTY, F. MÁRTA, F. SOLYMOSSI, L. SZALAY et F. SZÁNTÓ



Redigit

PÁL FEJES

Edit

Facultas Scientiarum Naturalium Universitatis Szegediensis de
Attila József nominatae

Editionem curant

J. ANDOR, J. HORVÁTH, M. BÁN, I. BÁRDI,
Á. MOLNÁR, B. NÉMET et Á. SÜLI

Nota

Acta Phys. et Chem. Szeged

B 83268

Szerkeszti

FEJES PÁL

A szerkesztő bizottság tagjai:

BARTÓK M., BERNÁTH G., CSÁNYI L., CSÁSZÁR J., FEJES P., GILDE F., HUHN P.,
KETSKEMÉTY I., MÁRTA F., SOLYMOSSI F., SZALAY L. és SZÁNTÓ F.

Kiadja

a József Attila Tudományegyetem Természettudományi Kara
(Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.)

Szerkesztő bizottsági titkárok:

ANDOR J., HORVÁTH J., BÁN M., BÁRDI I.,
MOLNÁR Á., NÉMET B. és SÜLI Á.

Kiadványunk rövidítése:

Acta Phys. et Chem. Szeged

BINDING ENERGIES OF TRANSITION METAL IMPURITIES IN ALUMINIUM

By

G. PAPP and I. GYÉMÁNT

Department of Theoretical Physics, Attila József University, Szeged

(Received March 1, 1978)

Binding energies of a vacancy and a transition metal impurity and those of two transition metal impurities at nearest neighbour distance in aluminium host have been calculated using the linear screening approximation and model potentials proposed by ANIMALU for transition metals.

Introduction

From the 1960's the pseudo or model potential technique has enjoyed widespread use in calculations of band structure, lattice dynamics, total energy, electrical transport properties of metals and interaction between point defects.

Recently TAKAI *et al.* [1—5] have performed calculations on binding energies of various impurity-vacancy complexes in aluminium using three kinds of exchange and correlation correction in the dielectric function for the screening, and Ashcroft's (empty core) pseudo potentials both for the simple metal impurities and for the aluminium host.

In this paper binding energies of a vacancy and a transition metal impurity and of those of two transition metal impurities at nearest neighbour distance in aluminium matrix are presented. In these calculations the linear screening approximation and, for the transition metal impurity, a model potential proposed by ANIMALU [6] have been used. With this potential, ANIMALU could reproduce the diverse features of the phonon spectra of some transition metals [7] and this fact encouraged us that the basic effects of the d-shell of the transition metal impurity are at least partly taken into account.

In this paper we shall briefly describe the effective interaction potentials and Animalu's model potential including the dielectric function and its correction factor. The results and discussion of our calculations on the vacancy-impurity and impurity-impurity binding energies in aluminium are presented.

Effectiv interaction between point defects

The interaction energy between two point defects at a distance r from each other can be expressed in the pseudo potential perturbation theory to second order, as [2]:

$$\begin{aligned}\Phi_{VV}(r) &= \frac{Z_H^2 e^2}{r} + \frac{\Omega_H}{\pi^2} \int_0^\infty q^2 \frac{\sin qr}{qr} G_{HH}(q) dq, \\ \Phi_{VI}(r) &= -\frac{Z_H \Delta Z_I e^2}{r} + \frac{\Omega_H}{\pi^2} \int_0^\infty q^2 \frac{\sin qr}{qr} [G_{HH}(q) - G_{HI}(q)], \\ \Phi_{IJ}(r) &= \frac{\Delta Z_I \Delta Z_J e^2}{r} + \frac{\Omega_H}{\pi^2} \int_0^\infty q^2 \frac{\sin qr}{qr} [G_{HH}(q) - G_{IJ}(q) - G_{HI}(q) - G_{HJ}(q)].\end{aligned}\quad (1)$$

Here the indices H , V and I , J refer to the host, vacancy and impurities, respectively. In these expressions G_{ij} is the so-called energy-wave-number characteristic function defined by

$$G_{ij} = w_i(q) w_j(q) \epsilon_H(q) \chi_H(q),$$

$$(i, j = H, V, I)$$

where $w_i(q)$ and $w_j(q)$ are the form factors of atom i and j , respectively. For aluminium we can use the Ashcroft's bare ion pseudo potential [8]:

$$v_H(q) = -\frac{4\pi Z e^2}{\Omega_H q^2} \cos(q \cdot R_c),$$

and the transition metal impurity can be described by Animalu's model potential

$$v(q) = B(q) + F(\vec{k}_F, \vec{k}_F + \vec{q}),$$

where $B(q)$ and $F(\vec{k}_F, \vec{k}_F + \vec{q})$ are defined in [6]. The form factor of an impurity atom is modified in screening and volume appropriate to the matrix. Namely [9] $w_I(q) = \Omega_I \epsilon_I(q) w_I^0 / \Omega_H \epsilon_H(q)$. The perturbation characteristic function $\chi_H(q)$ and dielectric

Table 1

Impurities	Z_I	Ω_I (a. u.)	Binding energies (eV)	
			Vacancy-Impurity	Impurity-Impurity
Cu	1	79.4	0.022 (−0.027)	0.046 (−0.027)
Ag	1	115.4	0.061 (−0.020)	0.020 (−0.015)
Au	1	114.6	0.181 (−0.027)	−0.247 (−0.027)
Zn	2	102.0	−0.047 (−0.007)	−0.025 (−0.001)
Hg	2	157.8	−0.018 (−0.019)	−0.022 (−0.016)

Binding energies in aluminium at nearest neighbour position. Also shown are the atomic volume Ω_I and the valences Z_I of the impurity atoms.

Table II

Impurities Z_1	Ω_1 (a. u.)	Binding energies (eV)	
		Vacancy-Impurity	Impurity-Impurity
Sc 3	168.7	-0.038	-0.019
Ti 4	119.0	-0.115	-0.024
V 5	93.9	-0.032	-0.051
Cr 3	80.6	-0.351	-0.286
Mn 2	81.9	-0.048	-0.022
Fe 3	79.8	-0.035	-0.016
Co 2	74.9	-0.080	-0.061
Ni 2	73.6	-0.081	-0.062
<hr/>			
Y 3	223.1	0.076	-0.082
Zr 4	157.0	0.052	0.022
Nb 5	121.3	0.031	-0.002
Mo 6	105.5	0.082	-0.119
Tc 7	96.5	-0.052	0.192
Ru 4	91.9	0.118	-0.152
Rh 3	92.6	0.058	-0.048
Pd 2	99.3	-0.166	0.036
<hr/>			
La 3	252.2	0.081	-0.072
Hf 4	150.2	0.060	0.005
Ta 5	121.3	0.028	-0.004
W 6	106.5	0.085	-0.096
Re 7	99.3	-0.024	0.149
Os 4	94.8	0.152	-0.172
Ir 4	95.5	0.151	-0.173
Pt 2'	101.6	-0.124	0.016

Binding energies at nearest neighbour position in aluminium for 3d, 4d and 5d transition metal impurities.

function $\epsilon_H(q)$ of a host metal are given by

$$\chi_H(q) = -\frac{1}{2} \frac{Z_H}{\frac{2}{3} \epsilon_F} \left(\frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - q^2}{8qk_F} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right),$$

$$\epsilon_H(q) = 1 - \frac{4\pi e^2}{\Omega_H q^2} (1 - f(q)) \chi_H(q).$$

Here

$$f(q) = A \{1 - \exp[-B(q/k_F)^2]\}$$

is the SSTL approximation for the correlation and exchange effects, with $A=0.9048$ and $B=0.3363$ for aluminium [10].

Results and discussion

Using equations (1)–(2) and potential parameters in Table I of reference [6], binding energies have been calculated and the results for Cu, Ag, Au, Zn and Hg are presented in Table I. In order to estimate the effects of using Animalu type potential instead of Ashcroft's type the results of TAKAI ET AL. [5] are also given (figures in parantheses). For aluminium, the Ashcroft's potential with $Z_{Al}=3$ and $R_c=1.12$ a.u. was used both by TAKAI ET AL. and in the present work.

In Table II binding energies for the 3d, 4d and 5d transition metals are listed. The present calculation is based on the second-order perturbation theory using pseudo-potential formulation. It is well-known that this approach can be appropriate only for impurities with small ΔZ_I , that is only for the first two or three members of the transition metal series. On the other hand, the lattice distortion caused by impurities has been completely neglected which, however, can play an important role, especially when the size of the impurity is considerably different from that the host.

The authors would like to thank B. VASVÁRI for constant encouragement and many discussions.

References

- [1] Yamamoto R., O. Takai, M. Doyama: Phys. Lett. A **43**, 247 (1973).
- [2] Yamamoto R. M. Doyama: J. Phys. F3, 1524 (1973).
- [3] Takai O., R. Yamamoto, M. Doyama and Y. Hisamatsu: Phys. Lett. A45, 437 (1973).
- [4] Saso, T., R. Yamamoto, O. Takai, M. Doyama: Phys. stat. sol. (b) **67**, K39 (1975).
- [5] Takai O., R. Yamamoto, M. Doyama, Y. Hisamatsu: Phys. Rev. B10, 3113 (1974).
- [6] Animalu A. O. E.: Phys. Rev. B8, 3542 (1973).
- [7] Animalu A. O. E.: Phys. Rev. B8, 3555 (1973).
- [8] Ashcroft N. W.: Phys. Lett. **23**, 48 (1966).
- [9] Harrison W. A.: Phys. Rev. **131**, 2433 (1963).
- [10] Singwi, K. S., A. Sjölander, M. P. Tosi, R. H. Land: Phys. Rev. B1, 1044 (1970).

ЭНЕРГИИ СВЯЗИ ПРИМЕСНЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В АЛЮМИНИИ

Г. Пapp и И. Дьемант

Рассчитаны энергии связи вакансий, примесного переходного металла и двух примесных переходных металлов в ближайшем соседстве расположенных в алюминии. Используются приближение линейного экранирования и модельный потенциал, предложенный Анималу для переходных металлов.

DIPOLE RELAXATION AND SOLID ROTATOR PHASE INVESTIGATIONS IN SOME POLAR LIQUIDS IN DILUTE SOLUTION

By

C. K. MISRA and M. C. SAXENA

E. P. R. and Microwave Research Laboratory Department of Physics, Lucknow University,
Lucknow, India

(Received January 15, 1978)

Dielectric relaxation time of the polar liquids viz. o-, m-, p-tolualdehyde and cuminaldehyde at 16, 25, 34 and 42 °C has been determined in dilute solution of benzene using recent Higasi, Koga and Nakamura method and discussed with reference to molecular structure. The relaxation time for each molecule has also been calculated with the equations proposed by DEBIE, WIRTZ et al., MURTY and SHIAMLAMBA et al. and compared with the corresponding experimental value. Dependence of the relaxation time over temperature has been utilized to study thermodynamics of dipole relaxation. It is found that molecules relax by molecular as well as intramolecular rotations and that the dipole relaxation is a cooperative process. A comparative study of the enthalpy of activation for dipole reorientation and for viscous flow has suggested that in all the molecules under investigation Solid rotator phase exists on solidification.

Introduction

Application of the dielectric properties of the materials for special purposes such as in energy source and pollution control [1] and fibre optics [2] have necessitated the exhaustive study of the dielectric behaviour of materials under a variety of physical conditions. Dielectric relaxation investigations are very helpful in studying the molecular structure and the molecular forces. Dependence of the dielectric relaxation time over the temperature is fundamental in determining the various thermodynamical parameters associated with dipole relaxation. Thermodynamics of dipole relaxation is used to study the disturbances in the local structure [3] of the medium. The knowledge of thermodynamics of dipole relaxation and viscous flow has been used to study the presence or absence of solid rotator phase in polar liquids.

The static dielectric constant (ϵ_0), dielectric constant (ϵ') and dielectric loss (ϵ'') and the refractive indices data have been analysed by a recent single microwave frequency method developed by HIGASI, KOGA and NAKAMURA [4]. The method consists in the evaluation of two relaxation times $\tau(1)$ and $\tau(2)$ defined by the equations

$$\tau(1) = \frac{a''}{\omega(a' - a_\infty)}, \quad (1)$$

$$\tau(2) = \frac{(a_0 - a')}{\omega a''}. \quad (2)$$

Where ω' is the angular frequency, a_0 , a' , a'' and a_∞ are defined by the following equations:

$$\epsilon_0 = \epsilon_{01} + a_0 w_2$$

$$\epsilon' = \epsilon'_1 + a' w_2$$

$$\epsilon'' = a'' w_2$$

$$\epsilon_\infty = \epsilon_{1\infty} + a_\infty w_2;$$

subscript 1 refers to pure solvent, 2 to the solute and the subscript ∞ refers to the value of relative permittivity at infinite frequency. w_2 is the weight fraction of the solute. The analysis reported in the paper [5] has shown that $\tau(1)$ is implicit function of τ_1 , τ_2 and the relative contribution of τ_2 to the observed dielectric loss C_2 . It has been shown that in certain cases the molecular relaxation time $\tau(2)$ leads to τ_1 . It has been proved [6] that $\tau(1)$ is approximately equal to $\tau_{G,K}$ (*i. e.*, relaxation time by Gopala Krishna method). It follows therefore that $\tau_{G,K}$ depends on $\tau_1 \tau_2$ and C_2 . As a consequence the value of $\tau_{G,K}$ provides only an indication of the presence of intramolecular rotations in the molecule. The presence of these rotations is concluded only when $\tau(2)$ and $\tau_{G,K}$ differ significantly from each other.

MEHROTRA *et al.* [7] have investigated Anisaldehyde, Salisaldehyde and O-chlorobenzaldehyde for their dielectric behaviour by Gopala Krishna method [8]. DESHPANDE *et al.* [9] have also investigated dielectric behaviour of propionaldehyde and p-tolualdehyde at a single temperature and evaluated $\tau_{G,K}$. MOUNTAIN and WALKER [10] have investigated some p-halobenzaldehydes in dilute solution and analysed the results in terms of the molecular relaxation time τ_1 and intramolecular relaxation time τ_2 . SINGH and VIZ [11, 12] investigated some p-halobenzaldehydes and nitrobenzaldehydes and using the present method analysed the results in terms of two arbitrary relaxation times $\tau(2)$ which is molecular relaxation time and $\tau(1)$ which is an implicit function of $\tau_1 \tau_2$ and C_2 . They showed that their results and some of the inferences drawn agree with the results of MOUNTAIN and WALKER though they had studied the molecules at a single microwave frequency in the dispersion region. This provides a good test of the present method for analysing relative permittivity data.

Many polar liquids have not been investigated for their rotational behaviour on solidification. Therefore in the present study a series of substituted benzaldehydes namely o-, m-, and p-tolualdehyde and cuminaldehyde in benzene solution at different temperatures has been investigated for their rotational behaviour on solidification, dielectric and thermodynamic behaviour.

Experimental

The dielectric constant (ϵ') and the dielectric loss (ϵ'') have been measured at X-band by a technique due to ROBBERT and VON HIPPLE [13] and later modified by DAKIN and WORKS [14]. The static dielectric constant (ϵ_0) at 300 kHz has been measured by a dipolemeter based on the principle of heterodyne beat method. The refractive indices of all the solutions have been measured by Abbe's refractometer. The viscosity and density measurements have been carried out by Ostwald viscometer and pykno-

meter respectively. The relaxation times have been calculated using Higasi, Koga and Nakamura method. Thermodynamical energy parameters have been calculated using EYRING's theory [15] of rate process for the molecular relaxation time $\tau(2)$. The measurements for ϵ' and ϵ'' are accurate upto $\pm 1\%$ and $\pm 5\%$ respectively.

The chemicals were obtained from Aldrich Chemicals Co. The physical cal properties of the chemicals were checked against the literature values. The solvent obtained from B. D. H. England was distilled twice before use.

Results and Discussions

The values of $a_0, a', a'', a_\infty, \tau(1)$ and $\tau(2)$ for each molecule at different temperatures have been reported in Table I. Literature values of $\tau_{G,K}$ where available for the molecules under investigation have also been included in Table I. Table II gives various thermodynamical parameters associated with dipole reorientation and viscous flow. Relaxation times calculated theoretically from various equations together with the experimental values of relaxation times have been presented in Table III. Expected rotational behaviour on solidification of various molecules under investigation has been reported in Table IV.

Dipole relaxation: A perusal of table 1 shows that at a particular temperature for each molecule $\tau(1)$ and $\tau(2)$ are distinct from each other beyond experimental errors. This suggests that dielectric absorption by molecules under investigation is not solely contributed by the rotation of molecule as a single unit but also by intramolecular rotation of $-\text{CHO}$ group about the $\text{C}_{\text{aro}}-\text{C}_{\text{ali}}$ bond. Therefore it is concluded that molecules relax by both molecular and intramolecular relaxation processes. Similar results have been observed by HIGASI *et al.* [16] on a number of aromatic polar molecules. At the same time it is quite interesting to note that the literature value of $\tau_{G,K}$ for p-tolualdehyde is approximately equal to $\tau(1)$ and significantly differs from $\tau(2)$. This further supports that p-tolualdehyde relax by more than one relaxation mechanism.

An examination of the same table reveals that for each molecule the relaxation time for overall rotation $\tau(2)$ decreases with increasing temperature. This is due to decrease in viscosity of the solvent as temperature increases. It is worthwhile to mention here that for each molecule the rate of variation of $\tau(2)$ with temperature is more marked than the rate of variation of $\tau(1)$ with temperature. This suggests that probably among the investigated molecules temperature variation markedly influences overall rotation of the molecule as compared to the internal group rotation. SINGH and VIZ [11] have also reported similar results on substituted benzaldehydes.

On comparing the relaxation time of the investigated molecules it is found that the relaxation time of the cuminaldehyde is the highest. This is as expected because cuminaldehyde has the largest size amongst the molecules under investigation. Also amongst the isomers of tolualdehyde the relaxation time is found to be the highest for o-tolualdehyde and decreases as the substituent $-\text{CH}_3$ group moves from o- to m- and from m-, to p-position respectively. Presumably this is due to the greater steric hinderance of $-\text{CH}_3$ group at ortho position as compared to meta and para position respectively. Similar results have been obtained by others on a number of organic compounds [17, 18].

Theoretical and Experimental relaxation time

DEBYE [19] has given a relation for calculating relaxation time (τ) of a molecule of radius 'a' as

$$\tau = \frac{4\bar{\lambda}a\eta}{kT} \quad (3)$$

WIRTZ and his coworkers [20] elaborating PERIN's idea [21] modified the Debye equation to denote relaxation time as

$$\tau = \frac{4\bar{\lambda}\eta a_2^3}{kT} \left[\frac{6a_1}{a_2} + \left(1 + \frac{a_1}{a_2}\right)^{-3} \right]^{-1} \quad (4)$$

Here a_1 and a_2 are the radii of the rotating unit of the solvent and solute respectively and are given as

$$a_i = \left[\frac{5.56}{6.06} \frac{M_i}{d_i} \right]^{1/3} \times 10^{-8} \text{ cm} \quad i = 1 \text{ or } 2$$

SHYAMLAMBA and PREMSWAROOP [22] using interfield correction term to Debye equation obtained for relaxation time τ

$$\tau = \frac{3M\eta}{RTd} \frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon^2} \quad (5)$$

Table I

Values of a_0 , a' , a'' , a_∞ , $\tau(1)$ and $\tau(2)$, $\tau_{G.K.}^{Lit.}$ for the materials in benzene solution at different temperatures

T(K)	a_0	a'	a''	a_∞	$\tau(1)$ ps	$\tau(2)$ ps	$\tau_{G. K.}^{Lit. [10]}$
o-tolualdehyde							
289	5.90	2.87	2.12	0.188	13.0	23.0	—
398	5.46	2.75	1.96	0.178	12.5	22.7	
307	5.39	2.77	1.96	0.190	12.5	22.0	
315	5.23	2.81	1.89	0.180	11.8	21.1	
m-tolualdehyde							
289	8.62	4.12	3.22	0.198	13.5	23.0	—
298	8.21	4.02	3.12	0.188	13.4	22.1	
307	8.10	4.18	3.08	0.190	12.7	20.9	
p-tolualdehyde							
289	13.53	6.32	5.20	0.212	14.0	22.8	12.0
298	13.09	6.37	5.05	0.212	13.5	21.9	
307	12.20	6.29	4.69	0.216	12.7	20.7	
315	12.18	6.35	4.77	0.221	12.8	20.1	
Cummaldehyde							
289	8.58	3.53	3.05	0.187	15.0	27.2	—
298	8.05	3.45	2.89	0.212	14.7	26.2	
307	7.95	3.56	2.92	0.200	14.3	24.7	
315	7.38	3.60	2.69	0.195	13.0	23.1	

Table II
Values of $\tau(2)$ and Thermodynamical Energy parameters

T(K)	$\tau(2)$ ps	ΔF_e Kcal/mol	ΔH_e Kcal/mol	ΔS_e cal/mol	ΔF_η Kcal/mol	ΔH_η Kcal/mol	ΔS_η cal/mol
o-tolualdehyde							
289	23.5	2.85	0.18	-9.25	2.93	2.52	-1.42
298	22.7	2.93	0.18	-9.22	2.95	2.52	-1.44
307	22.0	3.02	0.18	-9.18	2.96	2.52	-1.43
315	21.1	3.09	0.18	-9.24	2.98	2.52	-1.46
m-tolualdehyde							
289	23.0	2.84	0.33	-8.68	2.93	2.52	-1.42
298	22.1	2.92	0.33	-8.69	2.95	2.52	-1.44
307	20.9	2.99	0.33	-8.66	2.96	2.52	-1.43
p-tolualdehyde							
289	22.8	2.83	0.29	-8.79	2.93	2.52	-1.42
298	21.9	2.90	0.29	-8.75	2.95	2.52	-1.44
307	20.7	2.98	0.29	-8.77	2.96	2.52	-1.43
315	20.1	3.05	0.29	-8.77	2.98	2.52	-1.46
Cummaldehyde							
289	27.2	2.93	0.63	-7.94	2.93	2.52	-1.42
298	26.2	3.02	0.63	-8.02	2.95	2.52	-1.44
307	24.7	3.09	0.63	-8.01	2.96	2.52	-1.43
315	23.1	3.15	0.63	-7.99	2.98	2.52	-1.46

Table III
Comparison of experimental and theoretical relaxation times

Compound	$\tau^*(1)$ (ps)	$\tau^*(1)$ (ps)	$\tau_{G,K}^{Lit}$ (ps)	τ_{theo}^{**} (ps)			
				Debye Eqn. using η 0.36 η		Wirtz <i>et al.</i>	Shyam- lamba
o-tolualdehyde	13.0	23.5	—	92.1	33.1	17.6	13.7
m-tolualdehyde	13.5	23.0	—	93.6	33.7	19.9	13.9
p-tolualdehyde	14.0	22.8	12.0	94.1	33.9	20.0	14.0
Cuminaldehyde	15.0	27.2	—	117.6	42.3	31.9	17.5

* — values of experimental relaxation at 16 °C

** — Values of relaxation time at 20 °C

Table IV
Expected rotational behaviour of the molecules

compound	ΔH_e	ΔH_η	x	class of liquid	rotational behaviour
	Kcal/mol				
o-tolualdehyde	0.18	2.52	0.07	Class II	Solid rotator phase
m-tolualdehyde	0.33	2.52	0.13	Class II	Solid rotator phase
p-tolualdehyde	0.29	2.52	0.11	Class II	Solid rotator phase
Cummaldehyde	0.63	2.52	0.25	Class II	Solid rotator phase

Here M and d are the molecular weight and density of the solute respectively. ϵ is the static dielectric constant of the solvent.

MURTY [23] also modified the Debye equation to give relaxation time of the molecule as

$$\tau = \frac{6\bar{A}\eta\alpha}{kT(\epsilon+2)} \quad (6)$$

Where α is the polarizability of the solute molecule and is obtained from molar refraction and ϵ is the dielectric constant of the solvent.

The relaxation times of the molecules under investigations have been calculated using the Eqs. (3), (4), (5) and (6) and tabulated in Table III. A perusal of Table III suggests that for each molecule the experimental value of molecular relaxation time $\tau(2)$ is found to be much smaller as compared to the theoretical value obtained by Debye equation. AHMAD *et al.* [24] using Debye equation obtained relaxation time to be 3 to 4 times their values for experimental values. However the difference in the experimental value of relaxation time $\tau(2)$ and the relaxation time obtained using Debye equation is reduced if η is replaced by 0.36η as suggested by FISCHER [25]. The values of τ calculated using WIRTZ *et al.*, MURTY and SHYAMLAMBA *et al.* give smaller values of τ as compared to the experimental molecular relaxation time $\tau(2)$. However, it is interesting to note that the relaxation time obtained by WIRTZ *et al.*, Murty and Shyamlamba equations is close to the experimental values of $\tau(1)$ which has been found to agree with the relaxation time obtained by Gopalakrishna method.

The discrepancies between the experimental values and those calculated by different equations may be due to (i) the internal rotation in the molecule concerned and (ii) the use of macroscopic viscosity of the medium in place of unknown inner friction coefficient for dipolar rotation which are not taken into account in these equations.

Thermodynamics of dipole relaxation

An examination of Table II shows that the free energy of activation for dipole relaxation and viscous flow processes increases as temperature increases. This has been observed for most of the substances examined by MISRA *et al.* [26]. This is because as temperature increases thermal agitation increases and molecules require more energy to come to the activated state. From the same table it is clear that the free energy of activation for dipole orientation (ΔF_p) is the highest for cuminaldehyde. This may be attributed to the size of the cuminaldehyde which is the largest amongst the molecules under investigation. Similar results have been reported by SHUKLA *et al.* [27]. It is found from the same table that the enthalpies of activation (ΔH_e) are less than the corresponding free energy of activation ΔF_e which implies that a large number of molecules in groups surrounding one, which rotates, are involved in the process of dipole orientation. It is possible that the rotation of a dipolar molecule requires some rearrangement of other molecules before the rotation can take place. The arrangement of the molecules in the activated state is described by their entropy values. For the molecules under investigation entropy values have been found to be negative. BRANIN and SMYTH [28] explained the negative entropy due to the existence of cooperative orientation of the molecules resulting from steric forces.

Solid Rotator Phase

It is interesting to note from Table IV that for all the molecules under investigation the value of x which is the ratio of enthalpy of activation for dipole orientation and enthalpy of activation for viscous flow is found to be less than 0.45. Other workers [29, 30] have classified polar liquids into two groups. The liquids for which x lies between 0.5 & 1.0 belong to class I liquids. In these liquids it is expected that dipole freezing may occur immediately after solidification resulting in the sudden drop in the value of static dielectric constant. The liquids for which x lies between 0.0 and 0.45 belong to class II liquids. These liquids are expected to have solid rotator phase and for these liquids dipole rotation is possible even at freezing point. It is therefore suggested that solid rotator phase may exist in all the polar molecules under investigation.

* * *

The authors are grateful to Prof. B. G. GOKHALE, Head, Department of Physics, Lucknow University for encouragement and Dr. NITYA NAND Director, Central Drug Research Institute, Lucknow for various types of help.

References

- [1] J. Electrochem. Soc. **124**, 1, 42C (1977).
- [2] Sodha, M. K., K. Thyagarajan, A. Ghatak: Phys. News **8**, 116 (1977).
- [3] Advances in Chem. Physics, Ed. Prigogine I, 1, 115 (1958).
- [4] Nigasi, K., Y. Koga, M. Nakamura: Bull. Chem. Soc. Japan **44**, 988 (1971).
- [5] Viz, J. K., I. Krishna, K. K. Srivastava: Bull. Chem. Soc. Japan **46**, 17 (1973).
- [6] Viz, J. K., K. K. Srivastava: Trans. Farad. Soc. **66**, 1087 (1970).
- [7] Mehrota, N. K., M. C. Saxena: Current Sci. **35**, 485 (1966).
- [8] Gopalakrishna, K. K.: Trans. Farad. Soc. **53**, 767 (1957).
- [9] Deshpande, D. K., K. Surya Narain Rao: Current Sci. **36**, 429 (1967).
- [10] Mountain, P. F., S. Walker: Canadian J. Chem. **52**, 3229 (1974).
- [11] Singh, B., J. K. Viz: Bull. Chem. Soc. Japan **48**, 2551 (1975).
- [12] Singh, B., J. K. Viz: Bull. Chem. Soc. Japan **49**, 2870 (1976).
- [13] Robberts, S., A. von Hippel: J. Appl. Phys. **17**, 610 (1946).
- [14] Dakin, T. W., C. N. Works: J. Appl. Phys. **18**, 789 (1947).
- [15] Glasstone, S., K. J. Laidler, H. Eyring: The Theory of Rate Process, Mc. Graw-Hill Book Company, New York 1941, p. 548.
- [16] Koga, Y., H. Takahashi, K. Higasi: Bull. Chem. Soc. Japan **47**, 84 (1974).
- [17] Dhar, R. L., J. P. Shukla, M. C. Saxena: Z. Phys. Chem. **76**, 232 (1971).
- [18] Srivastava, S. C., Suresh Chandra: Indian J. P. and Appl. Phys. **13**, 101 (1975).
- [19] Debye, P.: Polar Molecules, Chemical catalog Company, New York 1929, Chapter V.
- [20] Wirtz, K. et al.: Z. Naturf. **8A**, 622 (1953).
- [21] Perrin, J.: J. Phys. Radium **5**, 497 (1934).
- [22] Shyamamba, K., D. Premswaroop: Indian J. P. and Appl. Phys. **4**, 84 (1966).
- [23] Mirty, C. R. K.: Indian J. Phys. **32**, 580 (1959).
- [24] Ahmad, S. I., M. C. Saxena: Indian J. P. and Appl. Phys. **5**, 4 (1967).
- [25] Fischer, E.: Z. Physik **40**, 645 (1939).
- [26] Misra, C. K. et al.: Indian J. P. and Appl. Phys. **15**, 546 (1977).
- [27] Shukla, J. P., M. C. Saxena: Z. Physik Chemie **83**, 205 (1973).
- [28] Branin, F. H., C. P. Smyth: J. Chem. Phys. **20**, 1120 (1952).
- [29] Krishnaji, A. Mansingh: J. Chem. Phys. **44**, 1590 (1966).
- [30] Hill, N. E.: Proc. Radio Soc. America **240**, 101 (1957).

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИПОЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ И ХРУПКОЙ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ФАЗЫ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Ц. К. Мишра и М. Ц. Саксена

Определено время диэлектрической релаксации полярных жидкостей в том числе *o*-, *m*-, *p*-толуальдегидов и куминальдегида при температурах 16, 25, 34 и 42 °C в разбавленных растворах бензола с помощью нового метода Хигаши, Кога и Накамура и обсуждается на основании строения молекул. Релаксационное время каждой молекулы было рассчитано способом Дзэбая, Виртца, Марти и Шиахламбе и др. и сравнивалось с результатами эксперимента. Зависимость релаксационного времени при высоких температурах была использована для определения термодинамики дипольной релаксации. Найдено, что релаксация молекул происходит как на молекулярных, так и на внутримолекулярных вращении и дипольная релаксация поэтому является кооперативным явлением. Сравнительное изучение энтальпии активации дипольной ре-ориентации и вязкого течения показывает, что во всех исследованных молекулах хрупкая вращательная фаза присутствует при затвердевании.

EFFECT OF SOLVENT REORIENTATION RELAXATION ON THE LUMINESCENCE PROPERTIES OF DYES IN RIGID MATRICES

By

M. HILBERT and B. NÉMET

Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged

(Received March 1, 1978)

The delayed fluorescence and phosphorescence of different dyes in rigid matrices were found to depend strongly on the exciting wavelength between 77 and 350 K, exciting at the long wavelength edge of the absorption spectrum. We conclude that this phenomenon can be explained by the reorientation relaxation process of the solvating shell.

Introduction

The maxima of prompt fluorescence (F) and delayed emission (DE) (*i.e.* delayed fluorescence DF, phosphorescence Ph) spectra of certain organic compounds (dyes, arylethylenes, quinine derivatives *etc.*) dissolved in *polar solvents* are found to be shifted to longer wavelength, while the half-width of the luminescence bands is slightly decreasing with exciting wavelength (λ_{ex}) increased continuously from the center of the absorption band [1, 3, 5]. On the other hand, the fluorescence and phosphorescence maxima of the solutions excited at the center of their absorption band are shifted to shorter wavelength, and at the same time their half-widths are decreasing with decreasing temperature (T) 300 K through 77 K [3, 5]. These phenomena can be explained only by a model in which dissolved dipol molecules and their solvating shells are taken into account together (creating an *elementary entity*; further on we use this term) for discussing luminescence spectra since there is a strong interaction between the solute molecule and the surrounding solvent molecules. Moreover the solute molecules in polar solvents form a number of differently solvated species.

In the elementary entities the orientation of the solvent molecules is different. In the solution the different elementary entities have different interaction energy both in the ground and the excited state so that the electron energy states of the solvated system are not only vibrationally but also orientationally broadened, and for this reason the states have been termed *orientation-dependent vibronic* energy states [2, 6].

Both in the ground and the excited state there are *equilibrium* and *non-equilibrium* states (the latter in excited state is a Franck-Condon state, FC), and the energy distribution of elementary entities are different among these states. The distribution depends on solvent orientation, excitation energy (ν_{ex}) and very strongly on temperature. So in the excited state (and in the ground one as well) a (slow or rapid) reorientation process takes place.

The factor $f = \tau_r / \tau$ can characterise how the orientation-dependent vibronic energy state is realised in equilibrium or non-equilibrium. (τ_r is the solvent reorientation relaxation time which depends strongly on viscosity, *i. e.* the time which is needed to achieve the equilibrium state from a non-equilibrium state; τ is the decay time of emission.)

Recent studies on the *edge-excitation red shift* (this nomenclature was introduced in [3]) were reported mostly separately for fluorescence and phosphorescence, respectively. Here we report on the various kinds of photoluminescence (F, DF, Ph) with particular emphasis on the extremes when $\tau_F \ll \tau_{Ph}$ and $\tau_r \gg \tau_F$, and at the same time, $\tau_r > \tau_{Ph}$ (e.g. $T = 77$ K) and $\tau_r < \tau_{Ph}$ (e.g. $T = 250$ K), respectively. For our investigations we choose dipol dye molecules in rigid polar matrix.

Experimental

The emission (F, DF, Ph) and absorption spectra of erythrosin B and eosin Y dissolved in polyvinyl alcohol (PVA) glycerol, EPA and polymethyl methacrylate (PMMK) were measured as described elsewhere [5, 6]. We shall mainly confine the discussion to those results obtained with $1 \cdot 10^{-3}$ g/g erythrosin B and eosin Y in PVA.

Results

As shown in Fig. 1a the maxima of the prompt fluorescence of erythrosin B in PVA (λ_{\max}^F) at room and low temperature were at the same wavelength. However the peak positions of delayed fluorescence (λ_{\max}^{DF}) and phosphorescence (λ_{\max}^{Ph}) exhibited a blue shift on freezing the solution, using the same excitation (Fig. 1b).

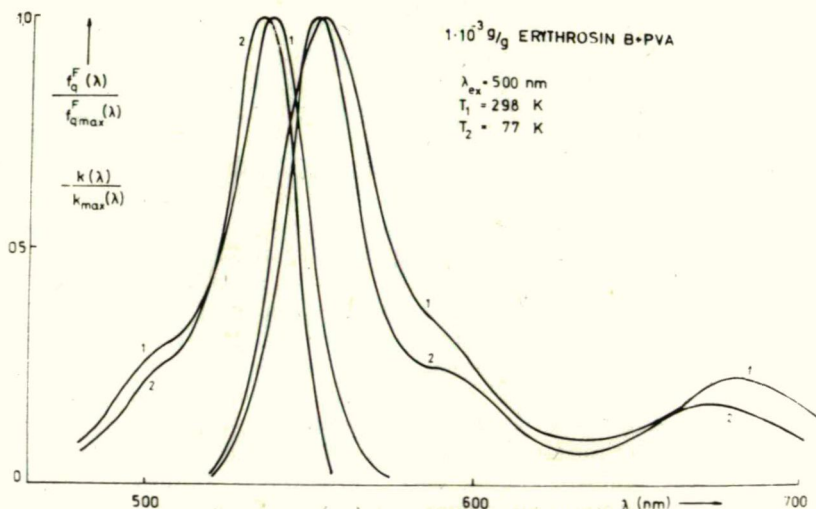


Fig. 1a. Erythrosin B in PVA: the normalized absorption and total emission spectra

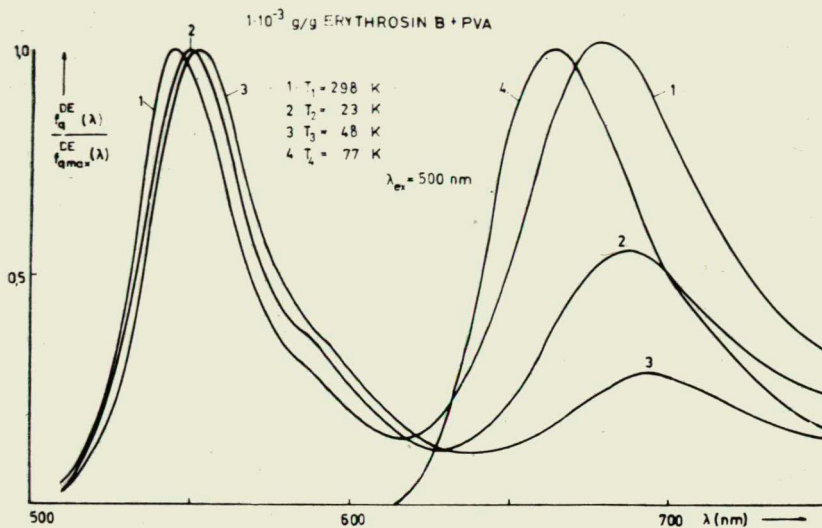


Fig. 1b. Erythrosin B in PVA: delayed emission (DF and Ph) spectra normalized at the DF peak at high and low temperature.

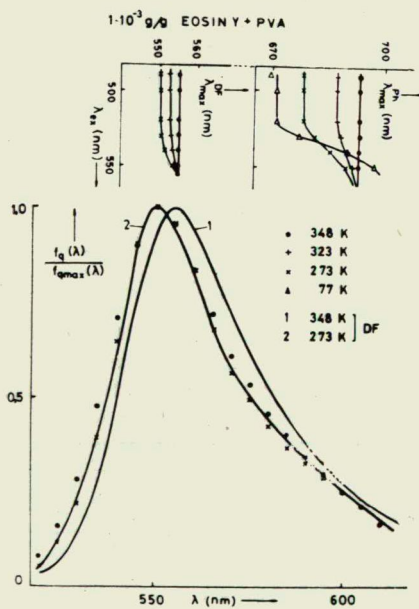


Fig. 2. Eosin Y in PVA: the normalized prompt and delayed fluorescence spectra, the peak positions of DF and Ph are also indicated.

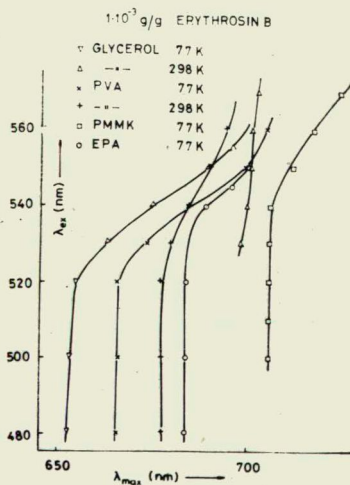


Fig. 3. The excitation energy dependence of the peak positions for the Ph spectra of erythrosin B dissolved in different solutions.

In the case of eosin Y in PVA the F ($T=298-348$ K) and the DF ($T=298$ K) peak positions were the same ($\lambda_{\text{ex}}=500$ nm) and were observed at shorter wavelength as compared to the maximum of DF using 500 (or 555) nm excitation ($T=348$ K) (Fig. 2).

Peak positions of DF and Ph of eosin Y in PVA are shown in Fig. 2. In Fig. 3 the Ph maxima of erythrosin B in various matrices are shown which depend on the λ_{ex} both at low and high temperatures. The shift reached a limit at $T=298-348$ K with PVA matrix, however, the limit was at another wavelength if $T=77$ K. Fig. 4 shows the absorption and the Ph spectra of erythrosin B in PVA at 298 and 77 K. In the case of glycerol this limit in the shift of Ph maximum was approximately the same, although the difference of peak positions was 50 nm using center excitation. The low temperature phosphorescence of erythrosin B in EPA and PMMK also depended on the excitation.

Discussion

From our experimental results on peak positions (Fig. 2) we have obtained for the f factor with a reasonable approximation (Eq. (11) of [4]) a value of 3—0.3 ($T=298-348$ K). It follows then that $\tau_r \sim 3-0.3$ msec since $\tau_{\text{Ph}} \sim 1$ msec. Thus the following relations hold $\tau_F \ll \tau_r$ (323 K) $< \tau_{\text{Ph}} \sim \tau_{\text{DF}} < \tau_r$ (298 K).

On the basis of these data we shall explain our experimental results in terms of relaxation processes. The total fluorescence and phosphorescence spectrum is composed from a number of spectra originating from the emission of different elementary entities. If the ν_{ex} is sufficiently high, each elementary entity is excited, whereas if the ν_{ex} is at low level, only a part of elementary entities is excited, so that the lower wavelength side of the resultant total emission is gradually fallen behind. Therefore, it seems reasonable to use the representation given in Fig. 4 where the long wavelength edges of the Ph spectrum due to various excitation are fitting one on the other.

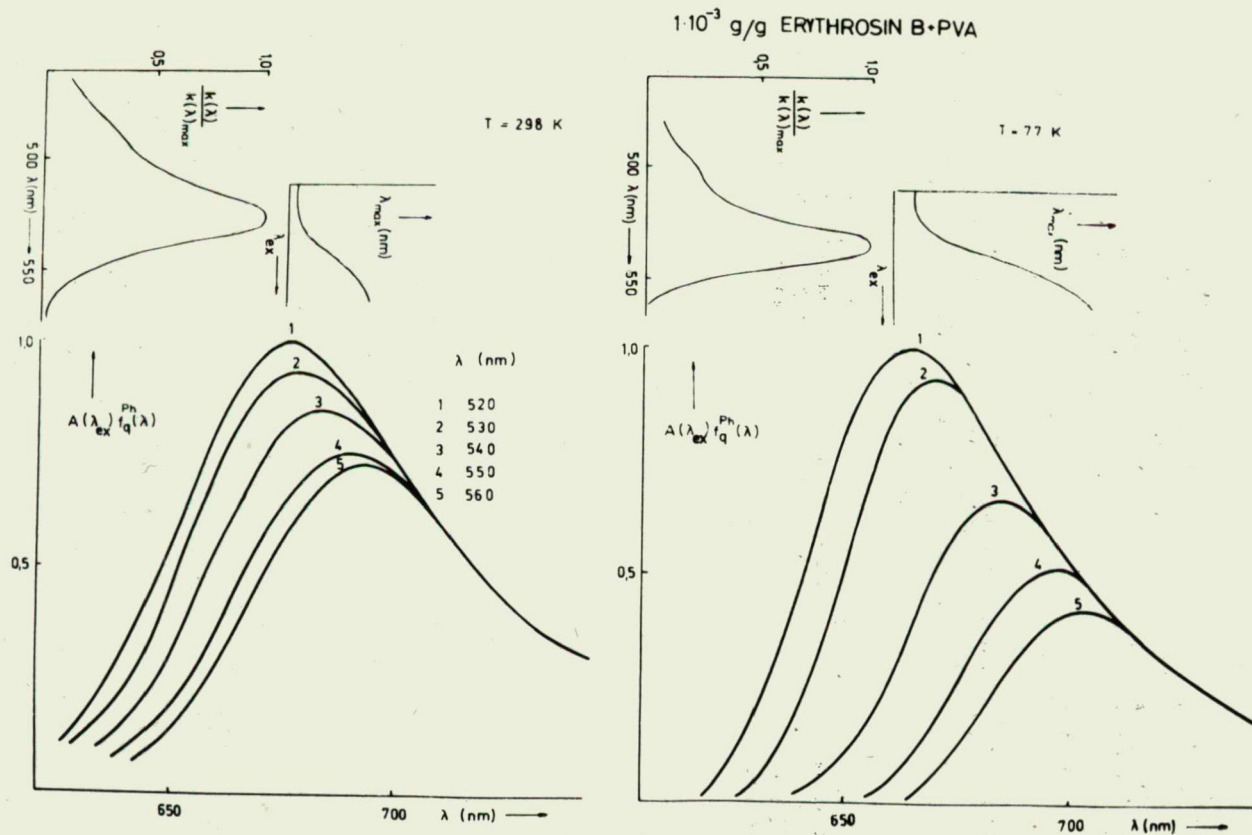
We can explain the results as follows:

- (1) Since $\tau_F \ll \tau_r$ at every temperature in matrices, the fluorescence emission always originates from non-equilibrium excited singlet states.
- (2) Since $\tau_{\text{DF}} \sim \tau_{\text{Ph}} > \tau_r$ (348 K), the distribution is the same and not far from the equilibrium (quasi-equilibrium) both in singlet and triplet states, when DF and the Ph arise, therefore $\lambda_{\text{max}}^{\text{DF}}(348 \text{ K}) > \lambda_{\text{max}}^{\text{F}} > \lambda_{\text{max}}^{\text{DF}}(298 \text{ K})$.
- (3) At 77—298 K we may write $\tau_{\text{Ph}} \ll \tau_r$ (77—298 K), and thus Ph results from a partially non-equilibrium distribution ($T > 77$ K), and is entirely due to non-equilibrium triplet state at 77 K with every excitation. The observed peak position limits in PVA probably refer to different kind of elementary entities which are present at 77 K but are indistinguishable at higher temperatures.

From the model presented we conclude that the fluorescence of the dyes in rigid matrices should strongly depend on excitation, and that the excitation at the bulk of absorption should lead to a time-dependent red shift of fluorescence and phosphorescence (if $f > 1$).

* * *

The authors gratefully thank Professor I. KETSKEMÉTY for many helpful discussions and comments and Dr. L. KOZMA for his interest and aid in this work.



References

- [1] *Rubinov, A. N., V. I. Tomin: Opt. Spektrosk. 29, 1082 (1970).*
- [2] *Rubinov, A. N., V. I. Tomin: Opt. Spektrosk. 30, 859 (1971); 32, 424 (1973).*
- [3] *Itoh, K., T. Azumi: J. Chem. Phys. 62, 3431 (1975).*
- [4] *Azumi, T., K. Itoh, H. Shiraishi: J. Chem. Phys. 65, 2550 (1976).*
- [5] *Kozma, L., B. Némét, M. Hilbert: Acta Phys. Polon A49, 791 (1976).*
- [6] *Rubinov, A. N., V. I. Tomin, L. Kozma, B. Némét, M. Hilbert: Acta Phys. et Chem. Szeged 21, 11 (1975).*

**ВЛИЯНИЕ РЕОРИЕНТАЦИОННОЙ РЕЛАКСАЦИИ РАСТВОРИТЕЛЯ
НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КРАСИТЕЛЕЙ
В ТВЁРДЫХ МАТРИЦАХ**

М. Хилберт и Б. Немет

Найдено, что замедленная термофлуоресценция и фосфоресценция разных красителей в твёрдых матрицах находится в строгой зависимости от длины возбуждающей волны, если возбуждение велось с частотой длиноволнового края спектра, в температурных пределах между 77 и 350 К. Мы пришли к заключению, что явление может объясняться реориентационным релаксационным процессом сольватной оболочки.

О МЕХАНИЗМЕ ВЫЦВЕТЕНИЯ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЯ РОДАМИНА 6Ж

Э. ВАРГА, Л. КОЗМА, Э. ФАРКАШ и М. МОЛНАР

Институт экспериментальной физики университета им. А. Йожефа, г. Сегед

(Поступило в редакцию 1 марта 1978 г.)

Представлены результаты исследований фоторазложения молекул родамина 6Ж. Установлена природа происходящих процессов и показано, что добавки, имеющие разные химические свойства значительно изменяют скорость и выход фотохимических процессов. Доказана возможность увеличения оптической прочности растворов родаминов.

Растворы органических красителей имеют особое значение в области создания мощных, плавно перестраиваемых лазеров. Недостаток этих веществ заключается в том, что мощный свет накачки и генерации разрушает часть активных молекул, поэтому сильно меняются параметры генерации, увеличиваются потери и уменьшается энергия генерации. Очевидно, что долго работающие активные среды можно составить только путем исключения процессов фотораспада. Одним из самых эффективных лазерных сред является раствор родамина 6Ж, относящийся к ксантеновой группе красителей. Явление его выцветания давно известно, однако, детальное исследование механизма происходящих процессов начали изучать всего несколько лет тому назад. Изучению этого вопроса посвящено много работ [1—17], все же нельзя считать его решенным, так как имеется ряд противоречивых результатов.

В зависимости от интенсивности, длительности и спектрального состава облучающего света, для выхода фотопроцессов получили 10^{-2} — 10^{-7} молекул/фотон. По мнению одних авторов кислород, присутствующий в растворе, замедляет или уничтожает [7, 9, 15], а по данным других авторов стимулирует [3, 8] фотохимические процессы. В работе [1] не наблюдали зависимость выцветания от природы растворителя и от добавки тушителя триплетного состояния, а в работах [2, 8—10, 12, 13, 15, 16] обнаружено сильное влияние на эти же параметры. На основе детального анализа влияния разных факторов на фотораспад (рН раствора [6], температуры [4], разных добавок [8, 12, 15], диспергирующих веществ [6, 18], растворителя, параметров облучения [1, 2, 4, 7, 10—13, 16, 17], концентрации красителя [1, 2, 6, 7, 9, 17]), предложено несколько методов для избежания фоторазложения. Выцветание раствора считают следствием фотовосстановления [1, 7, 9, 10, 16], фотоокисления [6, 8] и агрегации молекул красителя с фотопродуктами [2, 6, 11, 14].

Несколько лет тому назад начато нами исследование этого вопроса [25]. В настоящей работе представлены те новые экспериментальные результаты, на основе которых — учитывая и литературные данные, относящиеся к подоб-

ным соединениям [19—24] — можно определить механизм химических реакций и позволяющих объяснить кажущиеся противоречия опубликованных результатов.

Можно предположить, что химическая реакция, вызывающая полное необратимое выцветание родамина 6Ж состоит из нескольких реакций, имеющих разные скорости. Известно из результатов импульсных фотолитических исследований, что в обескислороженном этанольном растворе под влиянием облучения происходит очень быстрое выцветание, которое вызывается фотовосстановлением. В этом случае возникает лейкородамин через промежуточный продукт, имеющий семихиноновую структуру. Механизм фотовосстановления отличается при облучении ультрафиолетовым или видимым светом.

При облучении светом $\lambda > 300$ нм молекула поглощает один фотон и переходит в первое возбужденное синглетное состояние (S_1), откуда внутренней конверсией переходит в возбужденное триплетное состояние (T_1).



Две молекулы, находящиеся в основном и триплетных состояниях, или оба в T_1 реагируют между собой и образуется семихиноновый ион-радикал с положительным и отрицательным зарядом:

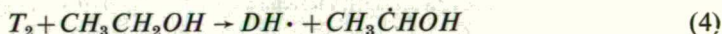


Семихиноновые ион-радикалы диспропорционируют и димеризуются, или возвращаются в основную форму красителя.

В случае облучения светом $\lambda < 300$ нм уже и растворитель играет важную роль в механизме химической реакции. Молекула переходит в первое триплетное состояние вышеописанным путем, потом снова поглощает один фотон и переходит во второе возбужденное состояние T_2 :



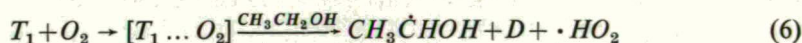
Энергия второго триплетного состояния достаточно для разрушения C—H связи спирта:



Таким образом возникает интермедиерная молекула с семихиноновой структурой и свободный радикал спирта, реагирующий димеризацией или диспропорционированием. Лейко-краситель в присутствии кислорода не стабильный, быстро окисляется в оригинальную форму родамина 6Ж, и этот процесс стимулирует облучение (автосенсибилизированное окисление).



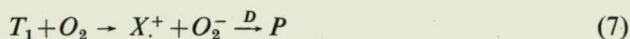
В этом случае наблюдается только фотосенсибилизированное окисление спирта до уксусной кислоты или ацетона.



Образование лейко-красителей, хотя эта реакция безусловно происходит, в описанных условиях не может быть причиной необратимого выцветания красителя.

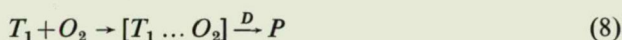
Исследования продуктов фотолиза родамина 6Ж, а также хроматографический анализ продуктов, возникающих в темновой реакции, изучение спектров поглощения, флуоресценции, ИР и ЯМР спектроскопия проводили к выводу, что необратимое выцветание красителя вызывают фотоокислительные процессы. Для подтверждения правильности этого представления провели исследование, применяя разные растворители и добавки. Для фотоокислительных процессов представлены три основных механизма [24]. В каждом из них первый шагом является образование T_1 состояния обычным путем по (1).

Согласно одним авторов из триплетной молекулы и свободного кислорода возникает семихинон ион-радикал с положительным зарядом, и восстановленный кислород, который вследствие высокой активности может окислить другую молекулу красителя:



Где через X^+ и P обозначены семихиноновый ион-радикал и продукт фотоокисления.

Согласно второму представлению, восстановленный кислород не образуется, а триплетная молекула красителя и кислород образуют комплекс, который Теренин назвал мольоксидом. Этот продукт способен окислять молекулы красителя. Таким образом, этот процесс, по-существу, соответствует автосенсибилизированному фотоокислению:



Согласно третьему механизму продукты сенсибилизированного фотоокисления спирта (перокси радикалы, или перекись водорода) окисляют краситель:



Измерения скорости реакций дают возможность для определения истинного механизма происходящих процессов, и разработать метод для устранения процесса выцветания.

В ходе нашей работы в качестве объектов исследования мы применяли родамин 6Ж, растворенный в этаноле или в метаноле. Оказалось, что, переходя от одного растворителя к другому, получают одинаковые экспериментальные результаты для выцветания, поэтому в настоящем сообщении по растворителям не подразделяем результаты. Для интенсивного облучения растворов применяли ксеноновую лампу типа ХВО—450, комбинируя специальными фильтрами. Исследованный раствор находился в кварцевой кювете, с толщиной 1 см, в измерительной полости спектрофотометра (тип. СФ—4 Optica Milano), с помощью которого измеряли временную зависимость коэффициента поглощения при $\lambda = 535$ нм.

Общая кинетика реакции изображена на рис. 1а. Кривые скорости реакции, выражающие изменения скорости химических процессов, во времени, состоят из четырех участков, которые соответствуют разными реакциям. В первом, кратковременном периоде быстро уменьшается поглощение (I. участок кривой),

после этого медленно и линейно уменьшается коэффициент поглощения (II. часть), а затем быстро увеличивается скорость уменьшения поглощения (III. часть). В этом периоде наблюдается сильная зеленная флуоресценция, причем раствор почти полностью выцветает. В четвертом периоде медленно уменьшается слабое сохраненное поглощение. Ход общей кривой объясняется следующим образом: во время первого участка происходит фотовосстановление и быстро устанавливается равновесие между восстановлением красителя и окислением лейко-красителя, поэтому наблюдается второй, во времени почти постоянный участок. Эта вторая реакция имеет индуктивный характер и в нем происходят, с одной стороны сенсibilизированное окисление растворителя, а с другой стороны медленное необратимое уменьшение поглощения через фотоокисление. Появление индукционного периода известно из литературных данных [9, 19] и показано, что его продукты являются катализаторами третьего периода.

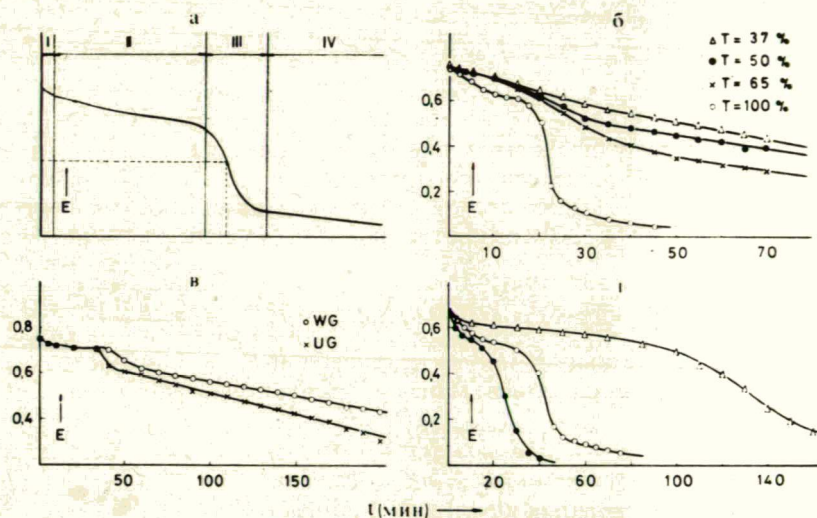


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов от времени. а — общий вид кривых, б — влияние интенсивности облучения, измеренного применением фильтров, в — влияние спектрального состава облучения ○○○ видимый ××× ультрафиолетовый свет, г — влияние температуры и кислорода: ... 30 °C, ××× 65 °C, оба в присутствии кислорода, △△△ 30 °C без кислорода.

Мы первыми исследовали влияние условий возбуждения на ход фото-реакций. В соответствии литературными данными, концентрируя облучение на маленькую поверхность, скорость реакции в значительной мере увеличивается. Кривые скорости реакции, показывающие сильную зависимость от пропускания нейтральных фильтров (серые металлические сетки) представлены на рис. 16. Видно, что при малых интенсивностях света появляется всего лишь второй линейный участок кривых. С ростом энергии облучения постепенно происходят реакции, вызывающие третий период. По эти данным следует, что при малой интенсивности облучения происходят только фотоокислитель-

ные процессы, которые вызывают образование цветных производных с ксантеновым скелетом. К образованию катализаторов фотореакций третьего участка кривой, или для вызывания необходимых реакций употребляется поглощение второго фотона, т. е. надо облучать образец большими энергиями.

После окончания третьего процесса в области поглощения родамина 6Ж (260—570 нм) больше не наблюдается поглощения раствора, одновременно и в области поглощения метанола уменьшается поглощение, что связано с фотораспадом растворителя. С большой вероятностью можно предположить, что продукты фотоллиза метанола катализируют агрегацию молекул родамина и его производных.

Изучая влияние спектрального состава облучающего света на ход кривых скорости реакции не получили значительных изменений. Рис. 1в показывает, что ультрафиолетовая часть (через UG фильтр), или видимая часть (через WG фильтр) спектра ксеноновой лампы вызывает практически одинаковый ход химических реакций по времени.

Рис. 1г показывает влияние температуры и кислорода на ход кривых скорости реакции. Видно, что переходя от 30 °С до 65 °С время полураспада (за которое разлагается половина молекул родамина) в присутствии кислорода увеличивается в два раза. Прокачивая кислород при комнатной температуре полувремя реакции увеличивается в пять раз.

Кривая скоростей реакции, изображенная на рис. 1а, характерна для автокаталитических реакций. Третья часть реакций, вероятно, катализирует продукты разложения растворителя. Для подтверждения этого представления мы приготовили десятикратное разбавление этанольного раствора родамина 6Ж при концентрации 10^{-4} моль/л таким растворителем, который перед этим облучили 2000 лазерными импульсами. Рис. 2 показывает, что фотолизированные молекулы растворителя уменьшают время полуреакции в два раза. Если третья часть реакции является агрегацией молекул красителей и их фотопродуктов, тогда могут быть две причины большой скорости третьего периода: а) в системе увеличивается количество H_2O_2 в индукционном периоде из-за сенсibilизированного окисления растворителя и, достигая критическую концентрацию, усиливается окисление красителя, который образованием агрегации типа $P+D$ вызывает быстрое уменьшение концентрации красителя в растворе. б) быстрое появление агрегационных процессов вызывается уксусной кислотой, возникающей в процессе фотоллиза растворителя.

При постоянном облучении в течение 20 минут можно показать любой обычной аналитической реакцией присутствие в растворе H_2O_2 . Мы показали йодометрическим методом, что ее максимальное количество достигается в момент времени, соответствующем началу третьего участка кривой скорости реакции.

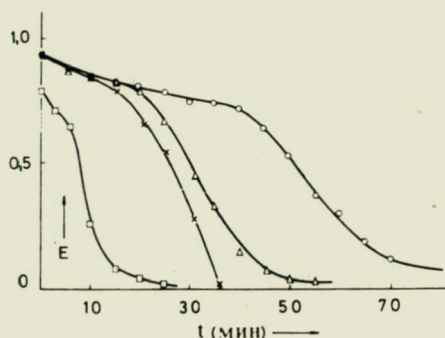


Рис. 2. Кривые скорости реакции: ○○○ этанольный раствор, разбавленный раствор, ××× фотолизированным раствором, △△△ фотолизированном спиртом, □□□ уксусной кислотой

Мы применяли ЯМР спектроскопический метод для изучения уксусной кислоты в фотолизированном этаноле и получили результаты, которые хорошо согласуются с литературными данными [14]. Также показано, что при добавлении уксусной кислоты, или любого другого вещества, имеющего кислотный характер, скорость реакции увеличивается. Это показывают кривые $\circ \circ \circ$ и $\square \square \square$ на рисунке 2. Необлученный раствор родамина 6Ж при концентрации 10^{-5} моль/л разбавляли в два раза таким раствором, который сперва до полного

выцветания облучали при $\lambda = 535$ нм. Смесь держали в темноте и через нескольких часов никаких изменений не обнаружили, т. е. без облучения не происходит агрегация фотопродуктов с исходным красителем. Под влиянием света ход реакции изображена кривой обозначенной крестиками на рис. 2. Практически такой же ход наблюдается, если раствор разбавляем фотолизированным спиртом (треугольники на рисунке 2).

Нами исследовано влияние растворителя на кинетику реакций. Полученные результаты представлены на рис. 3, где изображена зависимость оптической плотности $E(t)$ раствора во времени, при $\lambda = 535$ нм. Установлено, что в абсолютном метаноле и этаноле и в 96%-ном этаноле длительность первого периода 3—4 минуты, в изопропанол 6—8 минут, в трет-бутаноле этот период отсутствует. Этот опыт подтверждает, что сперва происходит фотовосстановление, так как отрыв $\alpha-H$ в этаноле и метаноле одинаковый, в изопропанол происходит с большей энергией, а в трет-бутаноле не происходит. Отметим, что в противоречие с литературными данными [20, 24] мы не обнаружили влияние воды, содержащейся в спирте, на кинетику. Вещество, возникающее в индукционном периоде (H_2O_2 или уксусная кислота) во всяком случае возникает сенсibilизированным окислением растворителя. Длительность индукционного периода соответствует последовательной возможности окисления этих веществ. У трет-бутанола индукционный период не возникает и это соответствует тому обстоятельству, что это вещество трудно окисляется. Необычные свойства бензильного спирта связаны с тем, что у него $\alpha-H$ очень легко отрывается.

Рис. 3б показывает кривые скорости реакции в растворителях, содержащих сла-

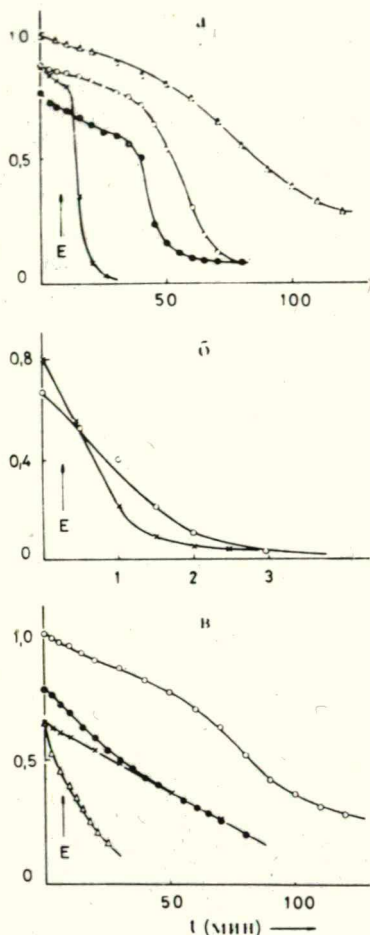


Рис. 3. Кривые скорости реакции в разных растворителях: а — \dots в метаноле, $\circ \circ \circ$ в этаноле, $\times \times \times$ в изопропанол, $\triangle \triangle \triangle$ трет-бутаноле, б — $\circ \circ \circ$ в хлороформе, $\times \times \times$ в бензильном спирте, в — \dots в воде, $\times \times \times$ в диметилформамиде, $\triangle \triangle \triangle$ в диметилсульфоксиде, $\circ \circ \circ$ в трет-бутаноле

босвязанный водород. Кривые имеют совсем иной ход, чем на рис. 3а. Уже через 3 минуты происходит полное выцветание красителей. В этих растворителях легко происходит фотовосстановление. Если раствор в бензиловом спирте после выцветания оставим на свету лаборатории, тогда через день раствор частью регенерируется, коэффициент поглощения увеличивается до 40%-ов. Этот факт непосредственно доказывает, что действительно восстановительный процесс играет роль.

На рис. 3г представлены результаты, относящиеся к неокисляющим растворителям. Показанные кривые приближаются к линейной зависимости, что можно объяснить следующим образом. Так как растворитель не имеет слабо связанный водород, фотовосстановление не происходит, однако, не возникают катализаторы, которые необходимы для развития третьего периода. В этом случае происходят только деструктивные фоторазложения через образование мольоксида.

На основе имеющихся результатов можно ожидать что следующие вещества уменьшают скорость фотореакций: а) антиоксиданты, которые лучше реагируют с кислородом чем краситель, или могут разложить возникающие переходные продукты типа DOO , б) тушители триплетта, препятствующие образованию мольоксида, типа $T...O_2$, в) вещества, которые способствуют разложению H_2O_2 , г) детергенты, препятствующие мицелле образованием третьему периоду, имеющему ассоциационный характер, е) кислото-связывающие вещества, которые нейтрализуют калитически действующую уксусную кислоту.

Влияние разных добавок показывают кривые рис. 4. Влияние антиоксидантов на фотореакции этанольного расцвора родамина 6Ж при концентрации 10^{-5} моль/л показано на рис. 4.а. Видно, что гидрохинон, имеющий слабо-кислотный характер, увеличивает длительность второго индукционного периода и уменьшает крутизну хода кривой. Это влияние зависит от концентрации гидрохинона. Третий период начинается, когда гидрохинон полностью окисляется. Механизм действия парафенилендиамина такой же, только задержка больше, что вероятно связано с его основным характером. Антиокислители, имеющие сильно-кислотный характер (β -нафтол, аскорбиновая кислота) уменьшают длительность индукционного периода. Это также показывает на кислотно-каталитический характер третьего периода.

Рис. 4б показывает влияние материалов связывающих кислоты. Пиридин увеличивает длительность индукционного периода, но не меняет крутизну хода кривой и, одновременно, сильно замедляется третий период. Это объясняется тем, что пиридин связывает только катализатор третьего периода, но не является антиокислителем. У триэтиламина наблюдается уменьшение индукционного периода потому, что pK_a триэтиламина больше чем у пиридина и химические процессы третьего периода усиливаются и сильными основаниями. Крутизна хода кривой третьего периода сильно уменьшается и кривая быстро переходит в линейную часть, что связано уменьшением pH раствора, вследствие фотолитиза растворителя.

На рисунке 4в показано влияние различных детергентов. Длительность индукционного периода увеличивается, крутизна кривых однако не меняется, и третий период сильно сплющивается, что показывает агрегационный характер химического взаимодействия.

Из рисунка 4г видно влияние тиосульфата натрия, эффективно катализирующего разложение H_2O_2 , поэтому уже при малой концентрации увеличивающего длительность индукционного периода. На третий период эта добавка практически не влияет.

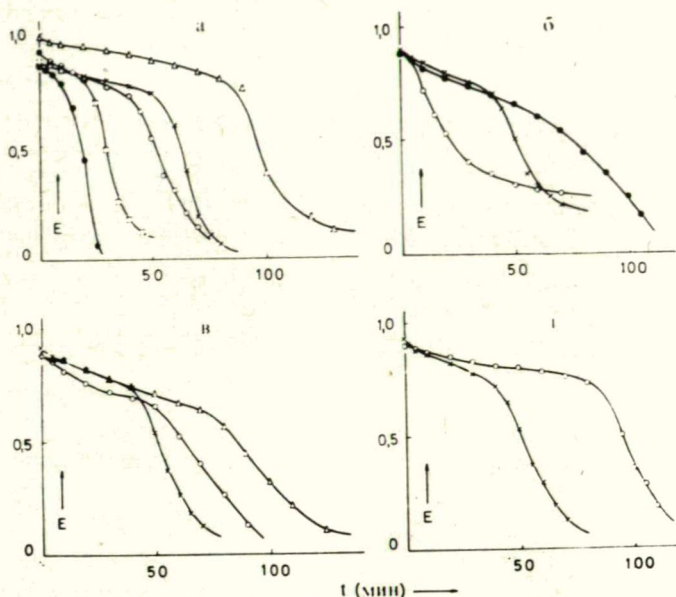


Рис. 4. Влияние добавок на ход кривых скорости реакции этанольных растворов роданина 6Ж. а — $\circ \circ \circ$ без добавки, $\times \times \times$ 10^{-3} моль/л гидрохинон, $\triangle \triangle \triangle$ 10^{-3} моль/л п-фенилен, диамин, $\square \square \square$ 10^{-4} моль/л аскорбиновая кислота, \dots 10^{-4} моль/л β -нафтол, б — $\times \times \times$ без добавки, \dots 5% пиридин, $\circ \circ \circ$ 5% триэтиламин, в — $\times \times \times$ без добавки, $\circ \circ \circ$ 2% Тритон X-100, $\times \times \times$ 10^{-3} моль/л лаурилсульфата натрия, г — $\times \times \times$ без добавки $\circ \circ \circ$ 10^{-4} моль/л тиосульфата натрия

В заключение можно сказать, что выцветание роданина 6Ж является сложным химическим процессом и отдельные элементы реакции имеют разные скорости. Поэтому следует, что для величины квантового выхода процессов получаем разные значения, в зависимости от того в каком временном интервале учитываем число разложенных молекул. Первый период имеет фотовосстановительный характер, его продукт в присутствии кислорода является метастабильным и быстро возвращается в исходный вид красителя. Других два периода имеют окислительный характер. Это объясняет, почему для влияния растворенного кислорода разные авторы не получили одинаковых результатов.

Второй период имеет индукционный характер, в котором происходит медленное фотоокисление молекул красителя и растворителя, продукты которого (H_2O_2 или уксусная кислота) катализаторы третьего периода, представляющим агрегацию молекул красителя и фотопродуктов. Скорость фоторазложения молекул роданина 6Ж можно уменьшить разными добавками.

Нами проводятся дальнейшие исследования влияния добавок на разные характеристики растворов красителей, чтобы найти лазерные среды с большой оптической прочностью.

Авторы считают своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность профессору И. Кечкемети, директору института Экспериментальной физики за постоянный интерес к их работе.

Литература

- [1] Ippen, E. P., C. V. Shank, A. Dienes: IEEE J. Q. E. 7, 178 (1971).
- [2] Weber, J.: Phys. Lett. 37A, 179 (1971).
- [3] Beer, D., J. Weber: Opt. Comm. 5, 307 (1972).
- [4] Fork, J.: Appl. Phys. Lett. 20, 472 (1972).
- [5] Weber, J.: Angew. Phys. 31, 7 (1971).
- [6] Britt, A. D., W. B. Moniz: IEEE J. Q. E. 8, 913 (1972).
- [7] Demster, D. N., T. Morrow, M. F. Quinn: J. Photochem. 2, 343 (1973).
- [8] Weber, J.: Opt. Comm. 7, 420 (1973).
- [9] Kato, D., A. Sugimura: Opt. Comm. 10, 327 (1974).
- [10] Снегова, М. И., А. С. Черкасов: Ж. Физ. Хим. 48, 462 (1974).
- [11] Drake, J. M., R. I. Morse: Opt. Comm. 13, 109 (1975).
- [12] Снегова, М. И., А. С. Черкасов: Ж. Физ. Хим. 59, 2067 (1975); 59, 2249 (1975).
- [13] Yamashita, M., H. Kashiwagi: IEEE J. Q. E. 12, 90 (1976).
- [14] Мостовников, В. А., А. Н. Рубинов, Г. Р. Гиневич, С. С. Ануфрик, А. Ф. Абрамов: Квантовая электроника 3, 2064 (1976).
- [15] Коробов, В. Е., Хим. Выс. Энерг. 10, 177 (1976).
- [16] Коробов, В. Е., Т. Д. Славнова, А. К. Чибисов: ЖПС 5, 842 (1976).
- [17] Sahar, E., D. Treves: Opt. Comm. 21, 20 (1977).
- [18] Alfano, R. R.: Opt. Comm. 7, 191 (1973).
- [19] Blum, H. F., C. R. Spealman: J. Phys. Chem. 37, 1123 (1933).
- [20] Imamura, M., M. Koizumi: Bull. Chem. Soc. Japan 28, 117 (1955); 29, 899 (1956); 29, 913 (1956); 30, 249 (1957).
- [21] Uchida, K., S. Kato, M. Koizumi: Bull. Chem. Soc. Japan 35, 16 (1962).
- [22] Kato, S., M. Koizumi: Nature 184, 1620 (1959).
- [23] Lindquist, L.: Arkiv för Kemi 16, 79 (1960).
- [24] Теренин, А. Н.: Фотоника молекул красителей, Изд. Наука (1967).
- [25] Козма, Л., Э. Фаркаш, И. Кечкемети, М. Молнар: Acta Phys. et Chem. Szeged, 22, 33 (1976).

ON THE MECHANISM OF THE BLEACHING OF RHODAMINE 6G DYE MOLECULES

É. Varga, L. Kozma, É. Farkas and M. Molnár

The results obtained by the investigation of photodecomposition of rhodamine 6G are presented. The nature of the accomplished processes are determined, and it is pointed out that the additives of different chemical characteristics change considerably the rate and yield of the photochemical processes. The possibility of increasing the optical durability of rhodamine dye solutions is pointed out.

INVESTIGATIONS ON DEGREE OF POLARIZATION OF LASER RADIATION OF ORGANIC DYE SOLUTIONS

By

F. PINTÉR, L. GÁTI, L. VIZE and J. KLEBNICZKI

Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged

(Received January 1, 1978)

The effect of rotational depolarization on degree of polarization of rhodamine 6G dye laser as a function of viscosity of the solution excited by linearly polarized laser beam has been investigated. The experimental and the theoretical results agree very well for the $1 \cdot 10^{-4}$ mole/l solution, while disagreement was found for the $1 \cdot 10^{-3}$ mole/l solution.

Introduction

The polarization characteristics of laser radiation of organic dye solutions were described in [1—11]. These results show that the degree of polarization of dye laser radiation generated by a tunable dye laser which is pumped either by ruby or by neodym laser mono-impulses is nearly 100 per cent, and depends on solvent viscosity, temperature, *etc.*, [1—11]. The effect of rotational depolarization has been treated recently [12—13].

Theoretical and experimental results are in striking agreement in the case of phtalimides indicating the applicability of the model used [12].

The question arises whether the polarization characteristics of other systems can be described by this model. Here we report on the polarization characteristics of rhodamine 6G dye laser using alcohol-glycerol mixture of different molar ratios as solvent pumped by the first harmonic of ruby laser monoimpulse, with regard to rotational depolarization.

Experimental arrangement

The first harmonic of ruby laser monoimpulse ($\lambda = 347.15$ nm) was used for generation, which had a pulse duration of 15—20 ns and energy of ≈ 30 mJ, so its power was 2.0—1.5 MW. The electric vector of the generating radiation was set in direction *z* which was perpendicular to the plane defined by the optical axis of dye laser *x* and by the optical axis of ruby laser *y*. The latter pumped the dye laser transversally. The cell of the dye laser was a fused quartz cuvette of 1×1 cm² in size; the mirrors had a reflexion coefficient of 99 and 90 per cent, respectively. The analysis of the dye laser radiation was performed by means of a Wollaston prism. The compo-

nents of the dye laser light with oscillation direction parallel (z) and perpendicular (x) to the electric vector of the exciting laser beam was observed photographically, without resolving the spectrum. Thus the degree of polarization obtained refers to the integral degree of polarization. An ORWO (Wolfen) film type NP 27 was used as a detector calibrated specially by laser pulses [14].

The block diagram of our experimental arrangement is shown in Fig. 1.

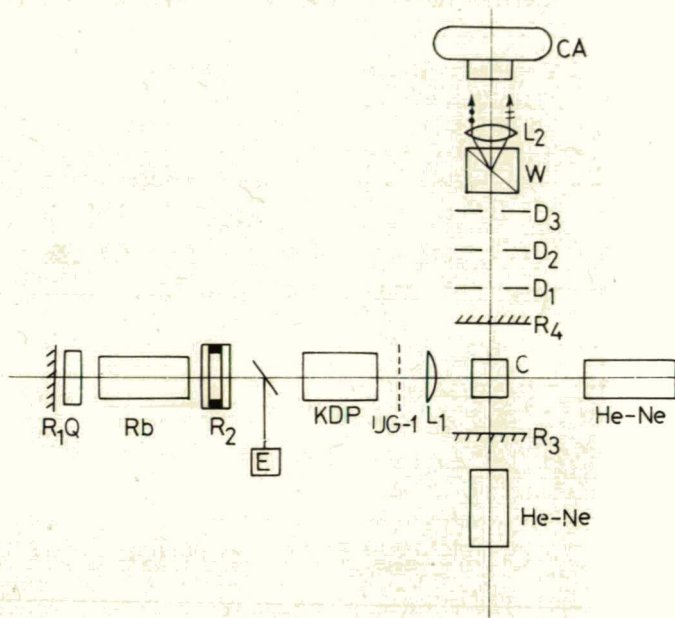


Fig. 1. The block diagram of the experimental arrangement, R_1 — R_4 — mirrors, Q — Q -switch, Rb — ruby laser, E — energy measuring instrument, KDP — KDP crystal, $UG-1$ — ultra-violet filter, L_1 , L_2 — lenses, C — dye cell, $He-Ne$ — gas lasers, D_1 — D_3 — diaphragms, W — Wollaston prism, CA — camera

Experimental results

Investigations were carried out with rhodamine 6G solutions of different viscosities varying the dye concentrations $1 \cdot 10^{-4}$ mole/l through $1 \cdot 10^{-3}$ mole/l. The viscosity of the solutions was changed by changing the glycerol content if the alcohol-glycerol mixture used as solvent. The measurements were performed at room temperature, thus the error was about 2—3 per cent, smaller than the error of photographic detection. The results are shown in Fig. 2, where the values of $1/p$ are plotted via $K\tau$ ($K=kT/V\eta$), k is the Boltzmann's constant, T is the absolute temperature, V the molar volume of a molecule including the solvate envelop, η is the viscosity in cP , τ the decay time. With increasing viscosity the value of the integral degree of polarization tends to -1 for the $1 \cdot 10^{-4}$ mole/l solution; whereas this limiting value is lower in the case of the $1 \cdot 10^{-3}$ mole/l solution. Solutions with the same viscosity but with different concentrations exhibit different polarization degree.

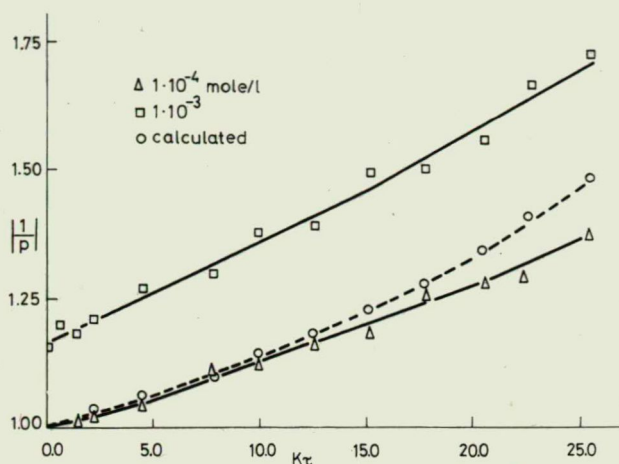


Fig. 2.

Discussion

The experimental values of degree of polarization are negative since the pumping transition is an $S_0 \rightarrow S_2$ one, whereas the lasing transition is the $S_1 \rightarrow S_0$ one.

Changes in the degree of polarization *vs.* the viscosity and the concentration are the result of molecular processes which take place during the excitation and the radiation, and are also affected by dye-solvent interaction. (Such processes are the Brownian rotational motion of the molecules, orientational relaxation, energy transfer with and without radiation, *etc.*)

The effect of rotational depolarization can be theoretically dealt with as previously described [12], taking into account that the excitation occurs into the state S_2 . Therefore, for the value of the gain (k) at a given direction ψ we can write (see Fig. 3)

$$k(\psi) = \frac{k_{\max}}{4} [4 - \overline{\sin^2 \xi} - (2 - 3 \overline{\sin^2 \xi}) \cos^2 \delta \cos^2 \psi];$$

$$k_{\max} = k(\xi = 90^\circ, \psi = 90^\circ) = \frac{1}{5} \frac{h\nu}{v} \frac{\bar{B}_{21}(\nu_l) \bar{B}_{13}(\nu_g)}{\bar{A}_{21}}, \quad (1)$$

where $\overline{\sin^2 \xi} = \frac{4K\tau}{6K\tau + 1}$, here δ denotes the angle between the electric vector of the exciting light \vec{E}_g and the axis z (in our case was $\delta=0$), ψ is the value of the angle between the electric vector of radiation of dye laser \vec{E}_l and axis z ; h is Planck's constant and v is the light velocity in the active material, $\bar{B}_{21}, \bar{B}_{13}, \bar{A}_{21}$ are the Einstein's

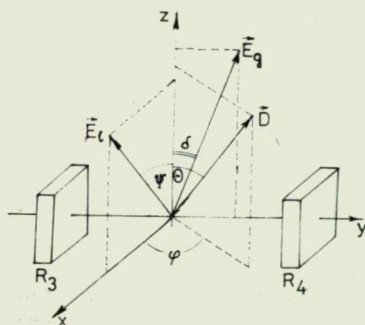


Fig. 3.

coefficients averaged for the vibration levels. Knowing $k(\psi)$ for the energy density $W(\psi)$ of the radiation at a given direction ψ we obtain:

$$W(\psi) = u_0(\psi)(1 - R_3) \left\{ \frac{e^{k'l} - 1}{k'} [1 + R_4 e^{k'l}] \frac{q^{m-1} - 1}{q - 1} + m_c q^m (1 + R_4) l \right\}, \quad (2)$$

where R_3 and R_4 are the reflexion coefficients of the output and the broadband light reflector mirrors, respectively,

$k' = k(\psi) - k_v$, where k_v is the loss coefficient;

$q = R_3 R_4 e^{2k'l}$;

l is the length of the cuvette;

$u_0(\psi)$ is the density of spontaneous radiation in direction ψ ;

m is number of the cycles during the non-stationary generation;

m_c is the number of the cycles during the stationary generation.

The value of degree of polarization can be calculated with the aid of intensity components I_Z and I_X from the equation:

$$p = \frac{I_Z - I_X}{I_Z + I_X} \quad (3)$$

where

$$I_Z = \int_0^{\pi/2} W(\psi) \cos^2 \psi d\psi,$$

$$I_X = \int_0^{\pi/2} W(\psi) \sin^2 \psi d\psi. \quad (4)$$

Changing k_{\max} in Eq. (1), and the duration of the non-stationary and stationary generation we simulated the system as a function of viscosity. Details of the mathematical simulation are given elsewhere [12]. The volume of the molecules was regarded constant. The calculations were carried out with a R-40 computer. The results obtained are plotted by dotted lines in Fig. 2. It can be seen that the experimental and theoretical results agree very well for dilute solutions ($1 \cdot 10^{-4}$ mole/l), indicating that the model accounts for the molecular processes well.

Note that Eq. (3) has a limiting polarization value of -1 . However, we found a value of -0.75 for the dense solution ($1 \cdot 10^{-3}$ mole/l) and, thus, we have to add a further term in Eq. (3) to take into account explicitly concentration depolarization. A quantitative treatment of this problem will be published soon.

* * *

We gratefully thank Prof. I. KETSKEMÉTY for many helpful discussions and his encouraging interest.

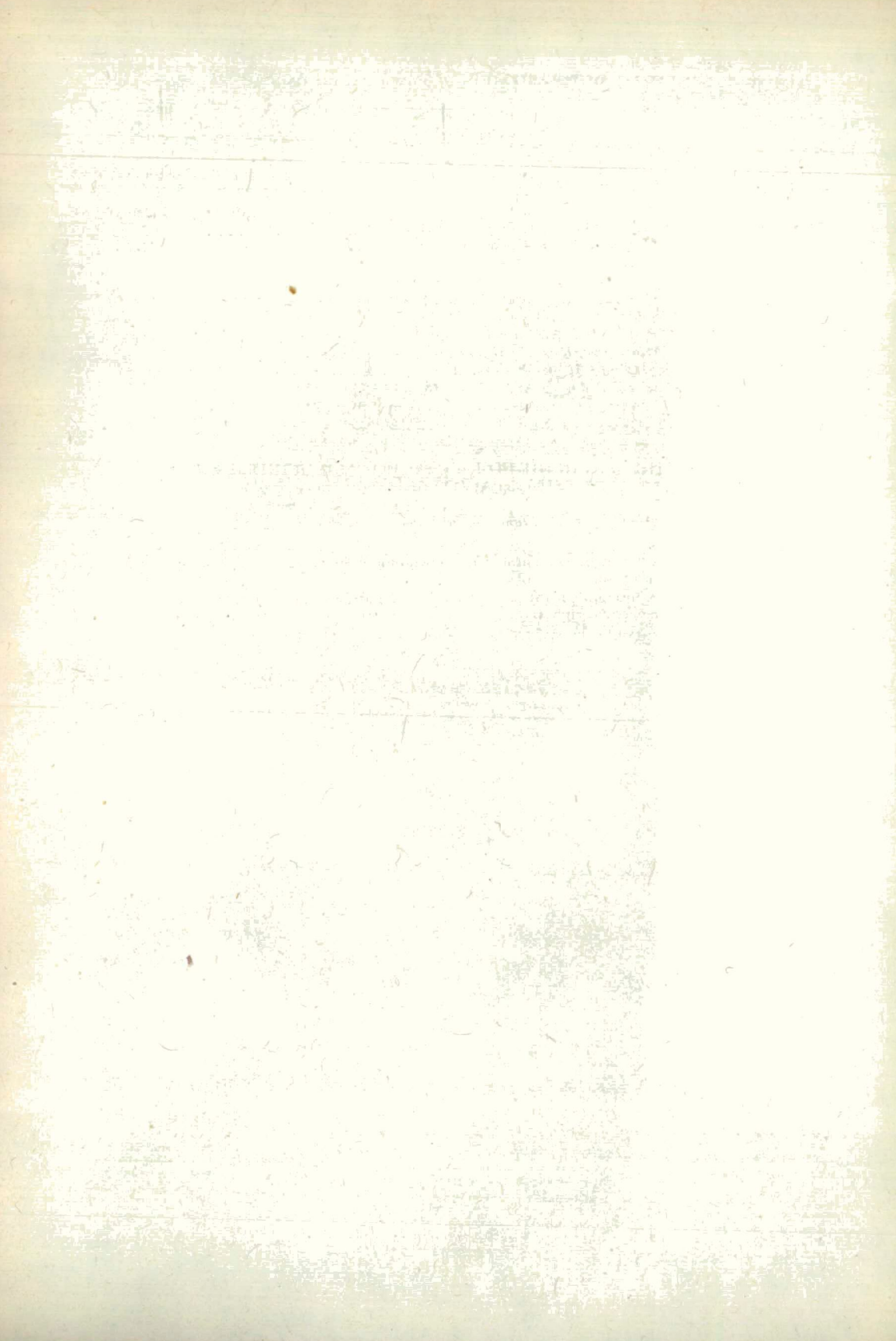
References

- [1] McFarland, B. B.: Appl. Phys. Lett. **10**, 208 (1967).
- [2] Sorokin, P. P., I. B. Lankard et al.: IBM J. Res. and Development **11**, 130 (1967).
- [3] Sevchenko, A. N., A. A. Kovalev, V. A. Pilipovich, YU. V. Razvin: DAN USSR **179**, 562 (1968).
- [4] Sevchenko, A. N., A. A. Kovalev, V. A. Pilipovich: DAN USSR **187**, 1039 (1969).
- [5] Sevchenko, A. N., L. G. Pikulik, L. F. Gladchenko, A. D. Dasko: DAN USSR **188**, 1263 (1969).
- [6] Pikulik, L. G., L. F. Gladchenko, A. L. Dasko: Izv. AN USSR ser. fiz. **34**, 1316 (1970).
- [7] Kovalev, A. A., V. A. Pilipovich, Yu. V. Razvin: ZhPS **16**, 654 (1972).
- [8] Pikulik, L. G., A. I. Maksimov, K. I. Rudik: ZhPS **19**, 1025 (1973).
- [9] Pikulik, L. G., K. I. Rudik, A. I. Maksimov, O. I. Yaroshenko: ZhPS **20**, 996 (1974).
- [10] Pikulik, L. G., K. I. Rudik, A. I. Maksimov: Acta Phys. et Chem. Szeged **23**, 77 (1977).
- [11] Pikulik, L. G., A. I. Maksimov, K. I. Rudik: ZhPS **22**, 1043 (1975).
- [12] Yaroshenko, O. I., K. I. Rudik, L. G. Pikulik, A. I. Maksimov: Opt. i Spektr. **39**, 745 (1975).
- [13] Łempicki, A.: Acta Physica Polonica **A50**, 179 (1976).
- [14] Vize, L., F. Pintér, L. Gáti, J. Jung: Acta Phys. et Chem. Szeged **21**, 19 (1975).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕПЕНИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ИЗЛУЧЕНИЯ ЛАЗЕРА
НА КРАСИТЕЛЕ

Ф. Пинтер, Л. Гати, Л. Визе и Й. Клебницки

Исследовалось влияние вращательной деполаризации на степень поляризации излучения лазера на красителе родамина 6Ж, в зависимости от вязкости растворителей при лазерном возбуждении линейно поляризованным светом. Экспериментальные и теоретические результаты хорошо согласуются при концентрации активного вещества равной $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а в случае концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л наблюдается расхождение.



ПИКОСЕКУНДНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ АНТИСТОКСОВОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Б. А. БУШУК, А. Н. РУБИНОВ и А. П. СТУПАК

Институт физики АН БССР, Минск

(Поступило в редакцию 1 декабря 1977 г.)

В работе методом пикосекундной спектроскопии изучен процесс ориентационной перестройки сольватов в растворах сложных органических молекул при комнатной температуре. При возбуждении одиночным пикосекундным импульсом этанольного раствора незамещенного родамина в антистоксовой области в первоначальный момент наблюдалось возникновение усиления со спектром, смещенным в красную область на 6 нм относительно своего обычного положения. В течение 350 псек после возбуждения наблюдался сдвиг спектра в синюю область, соответствующий ориентационной релаксации сольвата.

Спектральные свойства красителей в полярных растворах существенно зависят от конфигурации сольватных оболочек, окружающих молекулы растворенного вещества. В свою очередь конфигурация сольватной оболочки зависит от дипольных моментов молекул растворителя и красителя. Для каждого раствора существует некоторая равновесная конфигурация сольвата, характеризующаяся максимальной устойчивостью. Из-за тепловых движений молекул в растворе, однако, имеются также конфигурации, в той или иной мере, отклоняющиеся от равновесной. Как показано в [1] это приводит к ориентационному уширению электронных уровней молекул красителя как в основном, так и в возбужденном состоянии.

При переходе молекулы красителя в возбужденное состояние ее дипольный момент изменяется, что влечет за собой изменение равновесной конфигурации сольватной оболочки. Если время ориентационной перестройки сольвата τ_{op} значительно больше длительности флуоресценции $\tau_{\phi A}$, то за время возбужденного состояния конфигурация сольвата не изменяется, т. е. процесс поглощения и испускания света происходит как бы в фиксированных ячейках раствора различной конфигурации. В этом случае ориентационное уширение электронно-колебательных спектров молекул в растворе носит неоднородный характер. Неоднородное уширение спектров проявляется в явлении так называемой батохромной флуоресценции, заключающейся в красном сдвиге спектров флуоресценции растворов красителей при смещении частоты в антистоксовую область [2].

Если же выполняется соотношение $\tau_{op} \ll \tau_{\phi A}$, что обычно реализуется для жидких растворов красителей при комнатной температуре, то за время возбужденного состояния молекулы сольвата успевают перестроиться и устанавливается новое распределение их по конфигурациям, не зависящее от частоты

возбуждающего света. Интегральные по времени спектры такой системы ведут себя как однородно уширенные, *т. е.* положение и форма спектра флуоресценции не зависят от частоты возбуждающего излучения. Представляет интерес, однако, исследовать для такого случая динамику формирования спектров флуоресценции во времени. Очевидно, что сразу после акта возбуждения на протяжении периода времени $t < \tau_{op}$ структуру жидкого раствора при комнатной температуре можно рассматривать как фиксированную, подобно жесткой матрице и, следовательно, в этот начальный период спектр флуоресценции должен зависеть от частоты возбуждающего излучения, как это имеет место в твердых растворах. В частности, при антистоксовом возбуждении спектр должен быть смещен в длинноволновую область по сравнению со своим обычным положением, *т. е.* в начальный период должна наблюдаться и «батохромная» флуоресценция. В течение времени $t \sim \tau_{op}$ батохромный спектр должен сместиться в коротковолновую область *т. е.* релаксировать к обычному равновесному виду.

В данной работе это явление было исследовано экспериментально методами пикосекундной лазерной спектроскопии. Вместо спектра флуоресценции мы исследовали кинетику спектра усиления. Позволяя получать ту же информацию, что и по флуоресценции, измерения кинетики усиления значительно проще и удобнее в экспериментальном отношении [3].

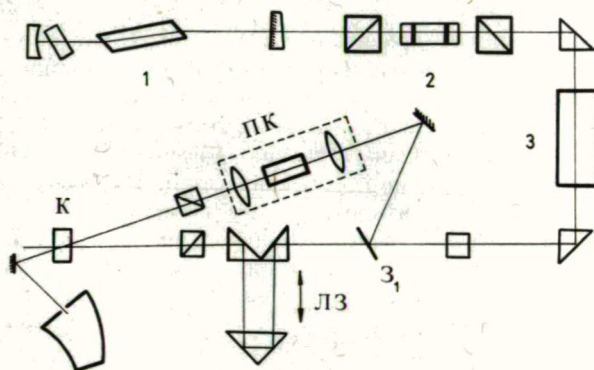


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 — задающий генератор, 2 — электрооптический затвор, 3 — усилитель, ЛЗ — линия задержки, ПК — система, создающая широкополосный континуум, К — кювета с раствором.

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Задающим генератором служил лазер на неодимовом стекле 1, работающий в режиме пассивной синхронизации мод. В качестве затвора использовался раствор красителя № 3955 в метилхлориде. Резонатор лазера образовывали глухое сферическое зеркало с радиусом $R = 3000$ мм и плоское зеркало с коэффициентом отражения $= 0,7$. База резонатора составляла 1,4 м. В наших условиях лазер излучал цуг ультракоротких импульсов с временем между импульсами 10 нсек и длительностью огибающей 1 мсек. Селекция одиночного ультракороткого импульса

осуществлялась из начальной части цуга при помощи электрооптического затвора 2 на основе эффекта Поккельса в кристалле ДКДП, управляемого лазерным искровым разрядником. В связи с тем, что энергия одиночного импульса, выделенного из цуга, мала, производилось его усиление в трехпроходном усилителе 3 до энергии $\sim 0,05$ дж. Длительность импульса составляла 10 псек. После удвоения частоты в кристалле КДП импульс второй гармоники проходил через регулируемую линию задержки ЛЗ и использовался в качестве возбуждающего. С помощью зеркала 3₁ ультракороткий импульс на основной частоте направлялся в зондирующий канал. В этом канале находилась система ПК, состоящая из двух линз и кюветы длиной $l=10$ см, наполненной тяжелой водой. Распространяясь в кювете с тяжелой водой, сфокусированный импульс $\lambda=1,06 \mu$ в результате не линейных взаимодействий сильно расширяется по спектру, образуя так называемый пикосекундный континуум [4]. Длительность этого широкополосного импульса, который использовался нами в качестве зондирующего, равна длительности возбуждающего импульса [5].

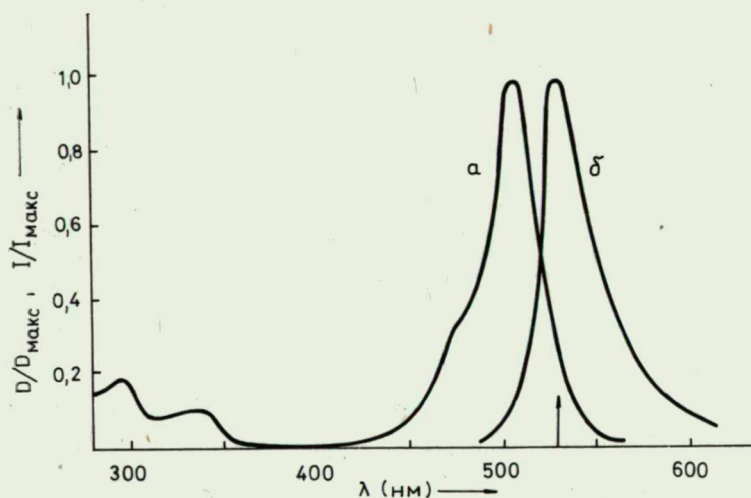


Рис. 2. Спектры этанольного раствора незамещенного родамина. а — спектр поглощения, б — спектр флуоресценции. Стрелкой отмечена длина волны возбуждающего света.

Исследуемые растворы заливались в кювету K толщиной 1 мм. Регистрация спектров зондирующего излучения проводилась при помощи спектрографа ИСП—51 с камерой $F=270$ мм. В качестве объекта был выбран раствор незамещенного родамина в этаноле ($C=10^{-4}$ моль/л), спектры поглощения и флуоресценции которого приведены на рис. 2. На рис. 3 представлены микрофотограмма части спектра континуума, попадающей в полосу флуоресценции незамещенного родамина и спектры усиления в различные моменты времени после возбуждения. На рис. 4 приведена кинетика максимума спектра усиления. Из рисунка видно, что максимум спектра усиления сдвигается на 6 нм в сторону меньших длин волн за время 350 псек после возбуждения. Это время харак-

теризует процесс ориентационной релаксации сольватов в этанольном растворе, незамещенного родамина.

Таким образом проведенный эксперимент впервые продемонстрировал существование неоднородного ориентационного уширения спектров красителей в жидких растворах при комнатных температурах и позволил непосредственно измерить время ориентационной перестройки сольвата.

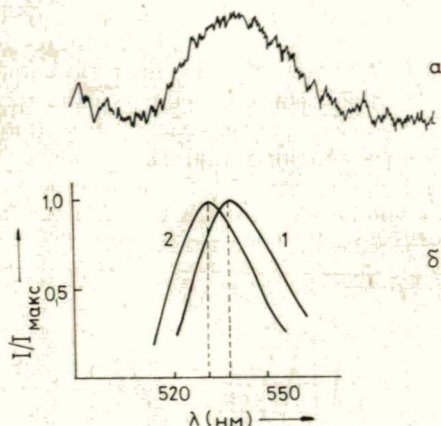


Рис. 3. а — микрофотограмма части спектра континуума, попадающая в полосу флуоресценции незамещенного родамина, б — спектры усиления в различные промежутки времени 1 — $t = 30$ псек, 2 — $t = 500$ псек.

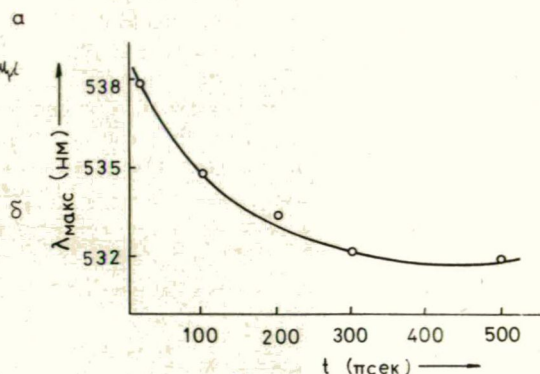


Рис. 4. Кинетика максимума спектра усиления незамещенного родамина при возбуждении в антистоксовой области.

Литература

- [1] Рубинов, А. Н., В. И. Томин: *Опт. и спектр.* **30**, 859 (1971).
- [2] Рубинов, А. Н., В. И. Томин: *Опт. и спектр.* **29**, 1082 (1970).
- [3] Рубинов, А. Н., Б. А. Бушук, А. П. Ступак, Д. Шуберт: Тезисы II Всесоюзной конференции «Лазеры на основе сложных органических соединений и их применение» Душанбе, 174 (1977).
- [4] Alfano, R. R., S. L. Shapiro: *Chem. Phys. Lett.* **8**, 631 (1971).
- [5] Topp, M. R., P. M. Rentzepis: *J. Appl. Phys.* **42**, 3451 (1970).

PICOSECOND SPECTROSCOPY OF POLAR DYE SOLUTIONS AT ANTISTOKES EXCITATION

B. A. Bushchuk, A. H. Rubinov and A. P. Stupak

In this work the process of orientational rearrangement of the solvate envelope in the solutions of complex organic molecules is examined at different temperatures with picosecond spectroscopic method. Exciting the ethanol solution of the unsubstituted rhodamine with a single picosecond pulse at the antistokes range, at the first (elementary) moment the amplification could be observed on the spectrum shifted to red with 6 nanometer compared to its usual position. In 350 picoseconds after the excitation, it could be observed that the spectrum shifted in the direction of blue, due to the orientational relaxation of the solvate envelope.

ИЗМЕРЕНИЕ ВОЗБУЖДЕННОГО СИНГЛЕТ-СИНГЛЕТНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ ПИКОСЕКУНДНОГО ФОТОЛИЗА

А. Н. РУБИНОВ, Б. А. БУШУК и А. П. СТУПАК
Институт физики АН БССР, Минск

(Поступило в редакцию 1 декабря 1977 г.)

Получены спектры наведенного поглощения растворов родамина 6Ж, родамина 3В, кристалла виолета и нильского голубого при возбуждении их одиночным ультракоротким импульсом и использовании пикосекундного континуума для спектрального и временного зондирования объектов. Однозначно доказано, что возникающие полосы поглощения связаны с внутрисистемными переходами из первого возбужденного синглетного состояния.

Широкая разработка и применение лазеров на растворах сложных органических молекул потребовали расширения диапазона работ по изучению спектроскопических характеристик лазерных активных сред. При мощном оптическом возбуждении достигается большая концентрация частиц в первом возбужденном синглетном состоянии S_1^* , и триплетном состоянии T_1 . При поглощении света молекулами в возбужденных состояниях происходят переходы в более высокие возбужденные состояния. Такое поглощение приводит к потерям энергии как возбуждающего излучения, так и излучения, генерируемого лазером. В связи с этим понятна важность этих процессов для работы лазеров на красителях. Само собой разумеется, что изучение характеристик поглощения из вынужденных состояний сложных органических молекул представляет и значительный самостоятельный интерес. Развитые методы импульсного фотолиза с довольно большой длительностью импульса и фотостационарные методы [1, 2] обеспечивают измерения спектров $T-T$ поглощения, т. е. большое время жизни триплетных молекул позволяет сильно заселять метастабильное состояние молекул. Значительно труднее измерить поглощение из возбужденного синглетного состояния с коротким временем жизни. Это стало возможным только благодаря использованию методов лазерной наносекундной спектроскопии [3], хотя и в этом случае трудно отделить в регистрируемом спектре $S_1^* \rightarrow S_n^*$ поглощение от других процессов, например, от поглощения фотопродуктами, образующимися в возбужденном состоянии. Только применение методов пикосекундной спектроскопии [4] дает возможность однозначно идентифицировать наблюдаемый спектр как $S_1^* \rightarrow S_n^*$ поглощение.

В данной работе на основе техники пикосекундного континуума изучены спектры поглощения из первого синглетного состояния растворов некоторых лазерных красителей в видимой области. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Задающий генератор на неодимовом стекле (1), работающий

в режиме пассивной синхронизации мод, излучает последовательность ультракоротких импульсов. Одиночный импульс выделялся из цуга при помощи электрооптического затвора (2). После усиления и удвоения частоты в кристалле

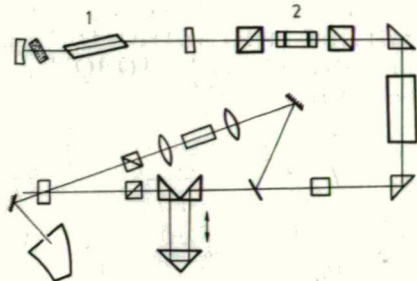


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 — задающий генератор, 2 — электрооптический затвор.

КДП, импульс второй гармоники служил возбуждающим, а инфракрасный импульс фокусировался в кювету с тяжелой водой для создания широкополосного пикосекундного континуума, используемого в качестве зондирующего излучения. Регистрация спектров производилась при помощи спектрографа ИСП—51 в диапазоне 400 ÷ 700 нм.

В качестве объектов исследования были выбраны хорошо генерирующие красители родамин 6Ж, родамин 3В, крезил виолет и нильский голубой. Концентрация молекул в этанольном растворе составляла 10^{-4} моль/л. На рис. 2 пред-

ставлен спектр пикосекундного континуума, прошедшего родамина 3В в этаноле через 30 псек после момента возбуждения. Зондирующее излучение падало на раствор таким образом, что проходило как через возбужденную, так и через невозбужденную зону. На спектрограмме отчетливо



Рис. 2. Спектр пикосекундного континуума, прошедшего через возбужденный раствор родамина 3В в этаноле.

видно поглощение из основного состояния родамина 3В в области раствора, где возбуждение отсутствует (верхняя и нижняя области спектрограммы), и просветление раствора в том месте, где излучение континуума проходит через

возбужденную зону (центральная часть спектрограммы). Параллельно с просветлением в канале поглощения из основного состояния в синей части спектра наблюдается полоса наведенного поглощения. Если регистрируемое поглощение связано с переходами из первого возбужденного синглетного состояния S_1^* на более высокие уровни, то его кинетика должна соответствовать кинетике числа частиц в S_1^* состоянии. На рис. 3 приведены результаты исследования кинетики спектра наведенного поглощения в том случае, когда в растворе родамина

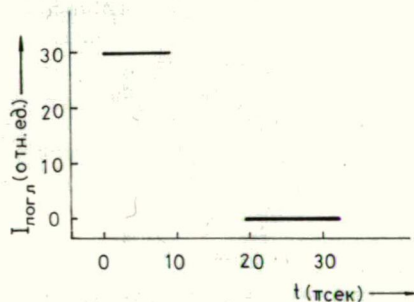


Рис. 3. Кинетика $S_1^* \rightarrow S_n^*$ спектра раствора родамина 3В, возбуждаемого в режиме суперфлуоресценции.

ЗВ возбуждался импульс суперфлуоресценции. Из рисунка видно, что, когда зондирующий импульс приходит в раствор одновременно с возбуждающим, (т. е. суперфлуоресценция не успевает развиться) в растворе существует наведенное поглощение. Если же раствор зондируется после импульса суперфлуоресценции, резко уменьшающего населенность возбужденного состояния, наведенное поглощение в синей области исчезает. Таким образом, однозначно доказывается природа возникающего поглощения, как $S_1^* \rightarrow S_n^*$ поглощения. На рис. 4 изображены спектр поглощения из основного состояния родамина 4С и спектр возбужденного синглет-синглетного поглощения. Аналогичный спектр $S_1^* \rightarrow S_n^*$ поглощения получен и для родамина 6Ж в этаноле.

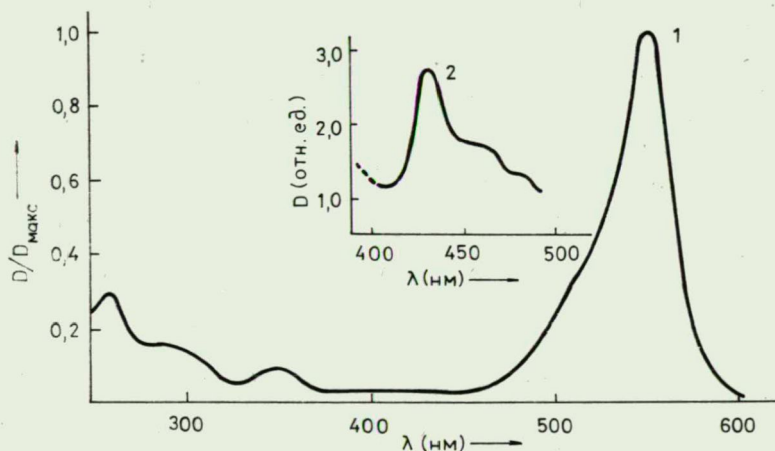


Рис. 4. Спектры поглощения этанольного раствора родамина 3В. 1 — $S_0 \rightarrow S_n^*$ спектр, 2 — $S_1^* \rightarrow S_n^*$ спектр.

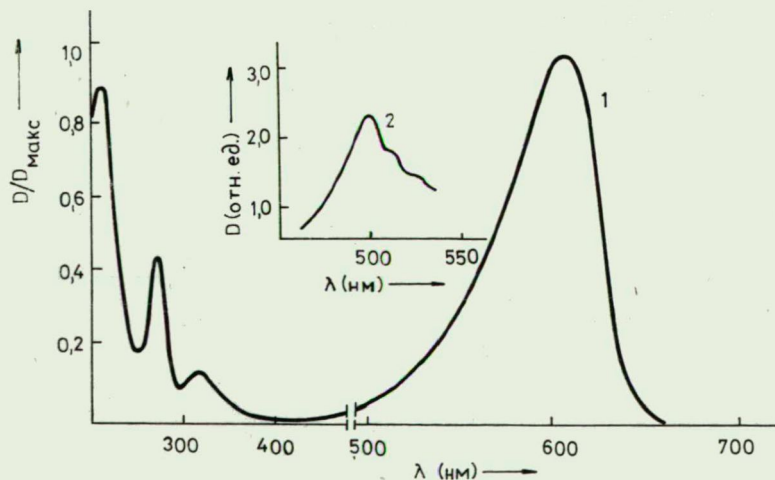


Рис. 5. Спектры поглощения этанольного раствора кризил виолета. 1 — $S_0 \rightarrow S_n^*$ спектр, 2 — $S_1^* \rightarrow S_n^*$ спектр.

Эксперименты, проведенные с этанольным раствором крезил виолета, показали, что при возбуждении красителя импульсом второй гармоники неодимового лазера возникает полоса наведенного поглощения с $\lambda_{\max} = 490$ нм. Спектр поглощения из основного состояния и спектр наведенного поглощения

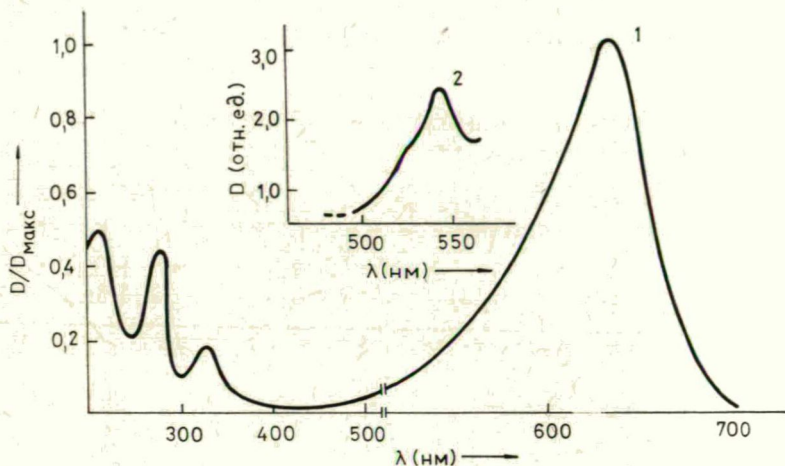


Рис. 6. Спектры поглощения этанольного раствора нильского голубого. 1 — $S_0 \rightarrow S_n^*$ спектр, 2 — $S_1^* \rightarrow S_n^*$ спектр.

представлены на рис. 5. Таким же методом, как и в случае ксантеновых красителей, показано, что возникающее поглощение является $S_1^* \rightarrow S_n^*$ поглощением. На рис. 6 приведена полоса синглет-синглетного поглощения из возбужденного S_1^* состояния для этанольного раствора нильского голубого.

Литература

- [1] Porter G., M. W. Windsor: Proc Roy. Soc. A245, 238 (1958).
- [2] Zanker V., E. Miethke: Z. Naturforsch. 12a, 385 (1957).
- [3] Novak J. R., M. W. Windsor: J. Chem. Phys. 47, 3075, (1967).
- [4] Magde D., M. W. Windsor, D. Dolten, M. Gouterman: Chem. Phys. Lett. 29, 183 (1974).

THE MEASUREMENT OF EXCITED SINGLET—SINGLET ABSORPTION OF COMPLEX MOLECULE SOLUTIONS WITH A PICOSECOND PHOTOLYSIS METHOD

A. N. Rubinov, B. A. Bushchuk and A. P. Stupak

The indicated absorption spectrum of rhodamine 6G, rhodamine 3B, cresyl violet and Nile blue solutions has been measured, excited with single ultrashort pulses, and with the use of the picosecond continuum for the spectral and time zoning of the objects. It has been unambiguously pointed out that the arising absorption bands are in connection with the internal transfers originating from the first excited state.

INVESTIGATIONS OF uv TEA N₂ LASERS

By

I. SÁNTA, B. RÁCZ, L. KOZMA and B. NÉMET
Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged

(Received March 1, 1978)

A simple transversely excited atmospheric (TEA) nitrogen uv laser with „double” Blumlein-circuit switched by triggered spark gap was investigated. The Blumlein-circuits were based on flat-plate wave guide and ceramic capacitors, as well. The output laser energy and the pulse shape exhibited strong dependence on the setting of the angle between the two laser electrodes, but less on the electrode separation. The minimum flowing rate to obtain the maximum output energy was determined at 25 and 50 Hz repetition rate.

Introduction

There is a rapidly increasing interest in transversely excited atmospheric (TEA) nitrogen lasers [1—7]. The first TEA N₂ lasers were designed utilizing the standard N₂ laser constructions. This approach has inevitably led to a lot of problems which are crucial to the stable operation of TEA N₂ lasers and, thus, need thorough investigations. In this paper we describe the most important components used and give an account of our experimental results.

Transmission lines of the TEA N₂ laser

In the case of low-pressure N₂ lasers population inversion can be achieved by a current density of several ten kA/cm², providing that the initial rate of current rise is as high as 10¹³ A/sec and the length of the excitation current pulse is not longer than the radiative lifetime of the laser transition. The initial rate of current rise, *i.e.* the building up of the discharge in the laser channel must be still faster with TEA N₂ devices due to the higher gas pressure, since there is an intensive collision quenching of the excited molecules. In the case of the Blumlein-circuit such very short pulsed discharges can be realized either with a low characteristic impedance flat-plate wave guide or with the application of ceramic capacitors of low self-inductance. The first type of the Blumlein-circuit is generally preferred [1, 2, 4]. The wave impedance may be reduced by parallel connection of two Blumlein-circuits. However, this “double” Blumlein-type transmission line was applied with low-pressure nitrogen lasers [9, 10], and there is only one report on the TEA N₂ laser of double parallel-flat design [6].

Our choice on the double Blumlein-circuit seemed to be advantageous for TEA N₂ lasers since

- (1) with the parallel connection the wave impedance is half of that of the single line, and the capacity (thus, the input electric power) is twice as high as with the single Blumlein-circuit. Note that due to the breakdown voltage of the wave guide and of the capacitors this is the only means to increase the input electric power.
- (2) The plasma becomes curved due to the strong accompanying magnetic field of the single Blumlein-circuit. This phenomenon is considerable and disturbing, if the electrodes have edge profiles, but it can be eliminated with the double parallel flat-plate design.
- (3) The double Blumlein transmission line can be built in a compact folded form [10]. The outer side is at ground potential and so the driving electric circuit is shielded having low radio-frequency interference, a feature which is highly recommended for the operator's safety.

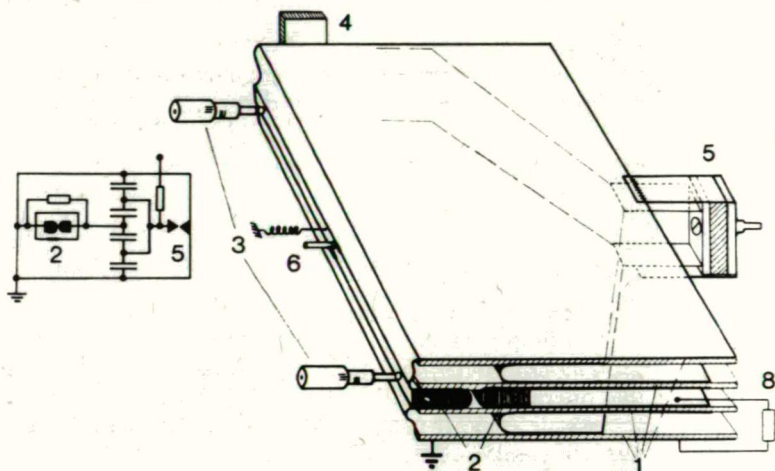
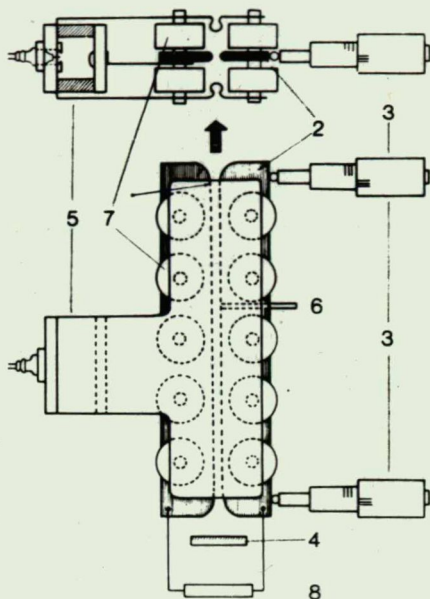


Fig. 1. Exploded view and circuit diagram of TEA N₂ laser with „double” flat-plate Blumlein-circuit. 1 — printed circuit boards, 2 — laser electrodes, 3 — micrometers, 4 — flat mirror, 5 — triggered spark gap, 6 — gas inlet, 8 — resistor.

On the basis of the above-mentioned general considerations we designed two different arrangements for TEA N₂ transmission lines laser. One of the transmission lines was a double flat-plate-type (Fig. 1). Its wave guide was etched from a 1,5 mm thick double-sided copper-clad printed circuit board. The dielectric insulation was fiberglass-epoxy composition having dielectric constant $\epsilon=6,24$. The active surfaces of the printed circuit boards were 300×200 mm, and the edges of the boards were etched in 30 mm width to improve high voltage insulation. The transmission lines were connected to the movable (outside) electrode with a flexible copper foil. The characteristic impedance of the circuit was $Z_0=0,34$ ohm.

The other Blumlein-circuit was based on twenty barium titanate capacitors arranged in four lines as seen in Fig. 2 (KVI—12, 1 nF, TV 12 kV, 32 mm diam \times 12 mm). One of the output terminal of the capacitor bank was soldered to the copper plate of the transmission line and the other one to the copper electrode. Such low inductance capacitors are very advantageous if a compact laser head of small size is needed.

Fig. 2. Top and cross-sections view of TEA N₂ laser with barium titanate capacitors „double” Blumein-circuit. 2 — laser electrodes, 3 — micro-meters, 4 — flat mirror, 5 — triggered spark gap, 6 — gas inlet, 7 — capacitors, 8 — resistor.



Triggered spark gaps

A uniform switching of the transmission line is very important to a stable lasing action. Either a thyatron or a simple spark gap can be used for discharging the Blumlein-circuit. The main advantages of applying a thyatron are the speed, the short jitter (few nsec), the noiseless operation, and the well reproducible pulse shape and energy. Still, triggered spark gaps are widely used, especially in laboratory conditions.

The Blumlein-circuits of our TEA N₂ lasers were switched by triggered spark gaps (Fig. 1—2). Two methods were applied for triggering the discharge of the spark gaps (Fig. 3). In the first set up (Fig. 3a) the ignition electrode is between the two main electrodes. This is a simple construction but its electric circuit is complicated. In the second set up (shown in Fig. 3b) the ignition electrode is in the middle of one of the main electrodes. The construction of this spark gap is more complicated but its triggering circuit is simpler.

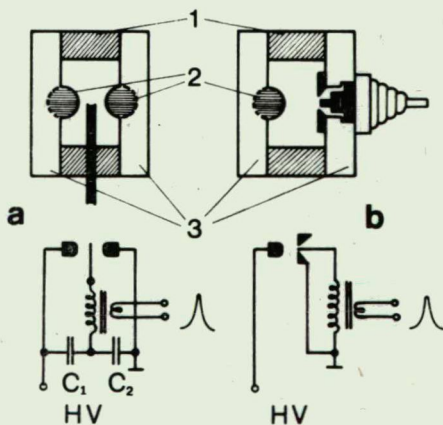


Fig. 3. Triggered spark gaps and their schematic circuit diagrams. Ignition electrode is between the two main electrodes (a), and in the middle of one of the main electrode (b). 1 — ceramic insulations, 2 — steel balls, 3 — aluminium walls.

We investigated the delay between the switching of the spark gap and the laser action. This time depended strongly on the voltage, the separation between the two laser electrodes and the pressure. A typical delay is about 30 nsec with the TEA laser using parallel-flat circuit (the charging voltage is 12 kV, the pressure is 10^{-1} MPa and the laser electrode separation 2.5 mm).

The triggering electric circuit was built from both separated elements and digital ICs. The spark gap always obtained the switching signal in the moment when the mains voltage is zero. Thus, the radio-frequency interference could be decreased and the high-voltage supply unit could be effectively protected.

Laser channel

The laser pulse duration can be decreased below 1 nsec increasing the gas pressure in the laser channel [3, 8]. A certain length of the laser channel is needed for high-power output, so that the pulse duration will become shorter than the transit time through the laser channel. Therefore, travelling wave excitation technique should be used. The travelling wave excitation is accomplished by running a high-voltage step along the electrodes with about light velocity and, therefore, the potential distribution along the electrodes is uniform in a few nsec (1–2 nsec), but the current and the laser pulses follow the voltage pulse only 10–30 nsec later. For this reason the evolution of the travelling-wave type pulsing excitation seems to mainly depend on the geometry of the gas discharging region (electrode profil, separation, angle and gas pressure), rather than on the time deviation with the voltage step [3, 5].

During the preliminary experiments we obtained a typical total laser pulse duration of 1.5–2 nsec with TEA N_2 devices varying the length of the laser channel. This suggested that for optimal travelling wave excitation a length of 45–60 cm or longer is suitable. However, on the other hand it proved to be highly important how the electrodes surfaces were processed. Due to technical reasons we decided to apply a laser channel of 300 mm (or shorter) with front-aluminized flat mirror.

The laser electrodes were made of 6 mm thick copper plates. The active electrode surfaces were cylindrical, because of the higher stability and the better arc shape as compared to those results experienced with edge electrodes. The tips of the electrodes were Rogowski-profile; that way we tried to approximate the homogeneous electric field at the end of the electrodes. The separation and the angle between the two electrodes were controlled by two micrometer heads fitted near the ends of the electrodes. The accuracy of setting the spacing between the electrodes at the rear and the front of the laser channel was 0.01 mm. The nitrogen gas inlet was about the midpoint of the outer electrode with both TEA laser arrangements. The gas flow was directed along the active laser channel forward and towards the mirror with an outlet at the ends of the laser channel (Fig. 1–2).

Experimental

The output energy of the TEA N_2 lasers was recorded with a nickel-oxide calorimeter (Laser Instrumentation, type 07.14 NO) and a Kipp & Zonen compensograph (type BD6). The pulse energy was calculated from average power reading and average repetition rate measurements. An oscilloscope (S7–10 type) and ITL vacuum coaxial photodiode-type (HSD 1850) were used to determine the peak output power and the pulse width. The overall resolution time was 0.4 nsec.

Results and discussions

Our investigations show that the laser energy/pulse (E), the observed light pulse shape as well as the vertical and horizontal divergence of the TEA N₂ laser depend on the spacing (d) and the angle (φ) between the two laser electrodes. We measured the laser energy with both types of TEA N₂ laser and a typical set of data is shown in Fig. 4 (at 11 kV, 10 Hz and 0,25 m³/h) when the length of the laser channel with flat-plate Blumlein-circuit was 300 mm. The rear (d_r) electrode spacing was

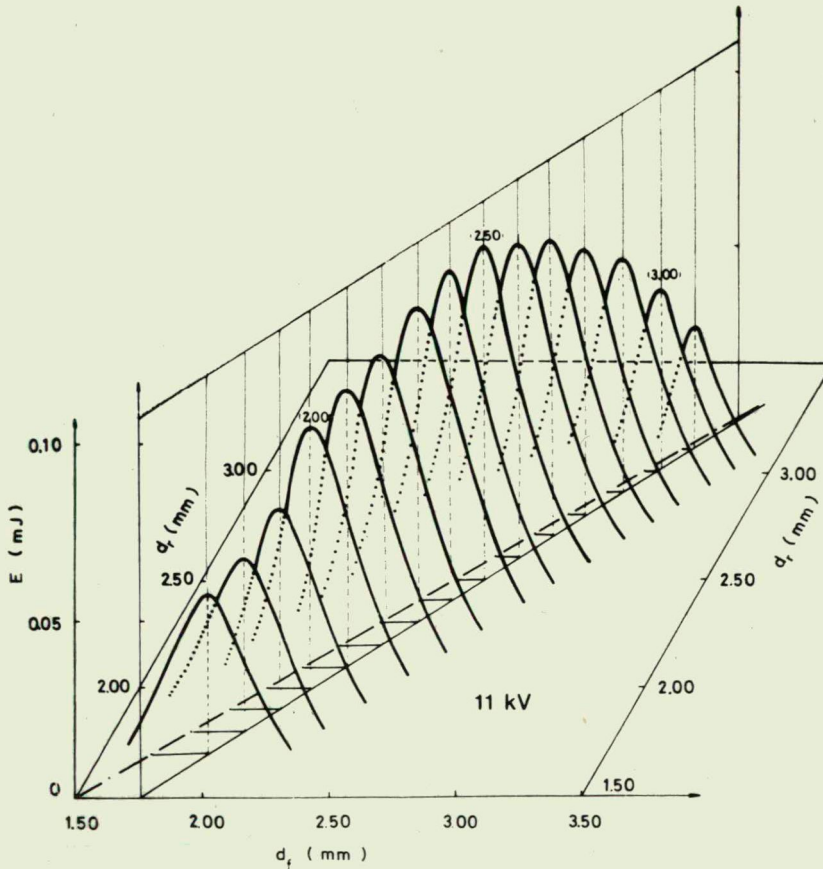


Fig. 4. Dependence of the output energy/pulse (E) on the front (d_f) and the rear (d_r) electrode separation. The dashed dotted line refers to the parallel electrode positions (—), while the full line refers to the optimum electrode positions. Charging voltage — 11 kV, repetition rate 10 Hz, flow velocity 0,25 m³/h, with flat-plate Blumlein.

changed from 1.7 mm through 3.1 mm while the front electrode spacing (d_f) was varied between $d_r - 0.40$ mm and $d_r + 0.40$ mm. The output energy showed a maximum when the electrode spacing was slightly closer at the mirror (rear) end, but this difference in spacing of the ends of the electrodes depended on the absolute electrode

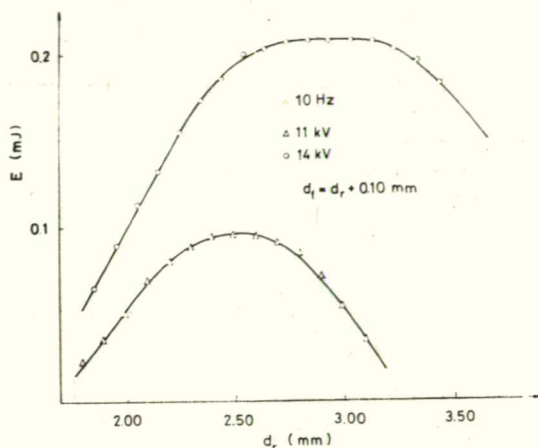


Fig. 5. Output energy/pulse versus rear (d_r) electrode separation ($d_f = d_r + 0.10$ mm). Charging voltages Δ —11 kV, \circ —14 kV, repetition rate 10 Hz, optimum gas flow.

separation. In one case (shown in Fig. 4) the difference was 0.22 mm with $d_r = 1.70$ mm and 0.05 mm with $d_r = 3.00$ mm. (Even in terms of the angle between the two laser electrodes there was a change from 0.60 to 0.15 mrad for the optimal setting of those cases.)

In Fig. 5 the section of the former series of measurements is shown when $d_f = d_r + 0.10$ mm with 11 kV and 14 kV. The optimal electrode spacing was different with changing charging voltage.

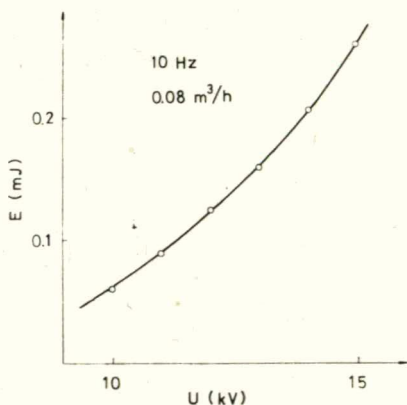


Fig. 6. Output energy/pulse (E) plotted against charging voltage (U). Repetition rate 10 Hz, flow velocity 0.08 m³/h.

Taking the output laser energy/pulse which depends on the spacing and the angle between electrodes into account, we investigated the effect of the charging voltage (U) on the energy (Fig. 6).

The most important result was that both the energy/pulse and the pulse shape (and also the divergence) strongly depended on the angle between two laser electrodes (Fig. 7). (Zero mrad corresponds to the parallel position of electrodes, negative and positive values correspond to departure at the mirror (rear) and the output (front) end, respectively.) Studying the TEA N₂ laser pulse shapes (insert in Fig. 7) (with a ϕ of -0.66 to $+1.33$ mrad) we found that the intensity

of the amplified spontaneous emission (ASE) travelling toward the output end was increased whereas the ASE travelling toward the mirror end was decreased, *i. e.* the forward-to-backward ratio of the emission was increasing and the shape of total emission became gaussian. The half-width of the gaussian pulse shapes were 1 nsec.

The results that the energy/pulse curve has maximum at $+0.33$ mrad (and not at the parallel electrode position and so with unsymmetrical output) can be explained by the fact that the ASE travelling at first toward the mirror runs through the laser channel twice.

Both the horizontal (\times) and vertical ($+$) divergence depend on φ and this dependence is determined only by the geometrical parameters of the laser channel without resonator.

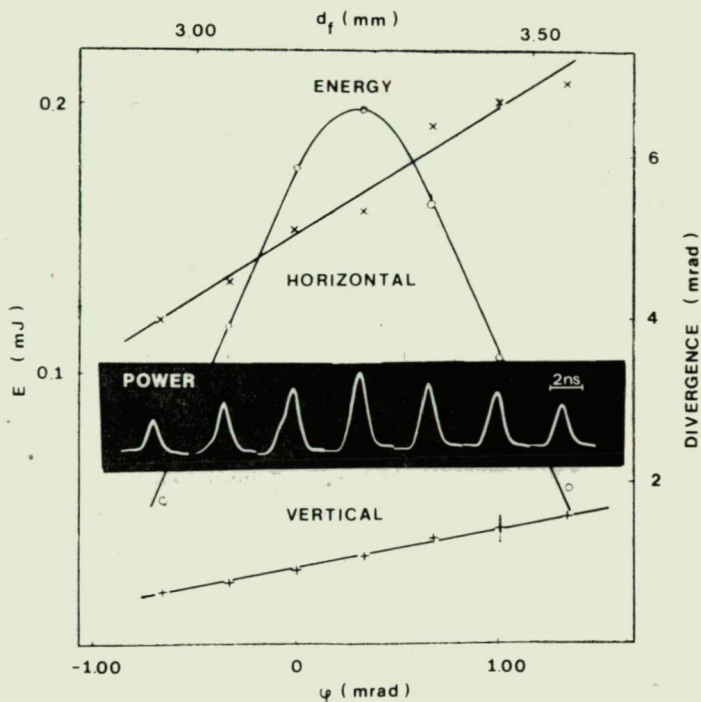


Fig. 7. Dependence of the output energy/pulse (E) (\circ), the horizontal (\times) and the vertical ($+$) divergence and the laser pulse shapes on the front electrode separation (d_f) and/or angle between the two electrodes (φ), respectively with $d_r = 3.1$ mm. Charging voltage 14 kV, repetition rate 10 Hz.

We can summarize the results according to optimal setting of the laser electrodes as follows: The unevenness of the cylindrical electrode surfaces (so of the geometrical direct line) mustn't be larger than 10 microns, and the accuracy of the angle setting between the two electrodes should only be several 10^{-1} mrad.

During the further experiments we found that the optimal setting of the laser electrodes was not enough to achieve stable and uniform discharge. We investigated the influence of the flow velocity (dV/dt : the derivative of gas volume (V) over time (t)) of nitrogen (technical grade, purity 98%) on the average power with various repetition rate ($d_r = 2.6$ mm, $d_f = 2.7$ mm) (Fig. 8). The average power firstly increased parallel with increasing dV/dt and then for high flow rates the output energy was

saturated. This means that a certain quantity of nitrogen is necessary to the optimum output energy. These values were 0.5 and 0.9 m³/h with 25 and 50 Hz, respectively, and these correspond well to the calculated values assuming that the total volume of the laser channel should be exchanged after each discharge. A slight deviation was observed at 10 Hz, since less nitrogen was needed at this repetition rate than expected assuming total exchange.

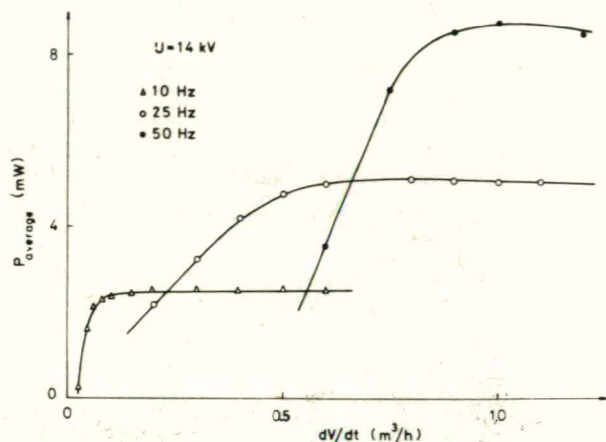


Fig. 8. Influence of flow velocity (dV/dt) on the average power at various repetition rates. Charging voltage 14 kV, $d_e=2.90$ mm, $d_r=2.80$ mm.

Finally we can conclude that the optimal setting of the cylindrical electrodes and a proper gas flow together are necessary to the stable and uniform discharge (without special stabilization technique [8]), and to the maximum output energy.

We have repeated all these investigations with a shorter (200 mm) TEA N₂ laser with ceramic capacitor's Blumlein-circuit, and the results were essentially the same. We also varied the distance between the mirror and the rear end of the electrodes and obtained more complicated pulse shapes. These results will be published in a forthcoming paper.

Thus, the TEA N₂ laser is a simple and suitable device for pumping dye lasers, to investigate photochemical reactions and radiative life time of several compounds.

The authors wish to express their indebtedness to Professor I. KETSKEMÉTY for his kind interest in the work.

References

- [1] Knyazev, I. N., Letokhov, V. S., V. G. Movshev: Opt. Commun. **6**, 250 (1972).
- [2] Salzmann, H., H. Strohwal: Opt. Commun. **12**, 370 (1974).
- [3] Strohwal, H., H. Salzmann: Appl. Phys. Lett. **28**, 273 (1976).
- [4] Bergmann, E. E.: Appl. Phys. Lett. **28**, 84 (1976).
- [5] Bergmann, E. E.: Rev. Sci. Instrum. **48**, 545 (1977).

- [6] Saikan, S.: Japan J. Appl. Phys. **15**, 187 (1976).
- [7] von Bergmann, H. M., A. J. Penderis: J. Phys. E.: Sci. Instrum. **10**, 602 (1977).
- [8] von Bergmann, H. M., V. Hasson, J. Brink: J. Appl. Phys. **47**, 4532 (1976); Hasson, V., H. M. von Bergmann: J. Phys. E.: Sci. Instrum. **9**, 73 (1976).
- [9] Basting, D., F. P. Schäfer, B. Steyer: Opto-Electron. **4**, 43 (1972).
- [10] Fitzsimmons, W. A., L. W. Anderson, C. E. Riedhauser, J. M. Vrtilik: IEEE J. Quantum Electron. QE-12, 624 (1976).

ИССЛЕДОВАНИЯ N₂ ЛАЗЕРОВ ВОЗБУЖДЁННЫХ ПОПЕРЕЧНЫМ РАЗРЯДОМ ПРИ ДАВЛЕНИИ 760 ТОРР

И. Шанта, Б. Рац, Л. Козма и Б. Немет

Исследовались простые ультрафиолетовые азотные лазеры возбуждённые поперечным разрядом при давлении 760 торр (TEA N₂). Лазеры работали «двойным» контуром Блумлеина, с управляемым разрядниковым включателем. Контур Блумлеина был построен из плоского волновода а также из керамических конденсаторов. Энергия в импульсе лазера и форма импульса сильно зависят от настройки угла между лазерными электродами, а в меньшей мере меняются от расстояния электродов. Установлено, что необходимо определённое количество азота чтобы получить максимальную энергию, при частоте повторения импульсов 25 и 50 гц.

О ПОРОГЕ РАЗРУШЕНИЯ ЛАЗЕРНЫМ ЛУЧЕМ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПЯТИОКИСИ ВАНАДИЯ

Л. НАНАИ, Э. СИЛ и И. ХЕВЕШИ

Кафедра экспериментальной физики Университета им. А. Йожефа, Сегед

(Поступило в редакцию 15 января 1978 г.)

Проведено исследование порога разрушения лазерным лучом монокристаллов пятиокиси ванадия в режиме свободной генерации и модуляции добротности. В зависимости изменения размера разрушенной области от энергии падающего лазерного луча на образец, путем экстраполяции, мы определили значения порогов разрушения. Результаты, полученные таким образом показывают хорошее совпадение с результатами, полученными иными способами.

Изучение взаимодействия лазерного луча с разными веществами в настоящее время чрезвычайно важно не только с точки зрения научных интересов, но и по практическим соображениям. Это с одной стороны может дать ответ на возможный механизм разрушения, с другой стороны знание порогового значения разрушения определяет предел возможного применения материала в лазерной технике.

Проблема разрушения до сегодняшнего дня представляет из себя сложную задачу. [1]. Пока не существует единого мнения об условиях и механизмах разрушения, даже нет общепринятого определения понятия порога разрушения [2, 3].

Целью настоящей работы является определение порога разрушения уже исследованного нами пятиокиси ванадия. Порог разрушения определяется иным способом, чем в работе [3]. Важные по разрушению параметры исследованного материала и экспериментальная установка представлены в работе [4].

В основе наших экспериментальных исследований лежат те теоретические соображения, по которым выброшенная масса материала m , глубина возникающего кратера h и поперечные его размеры являются степенными функциями падающего на образец мощности излучения [5].

Нами были измерены линейные размеры поврежденных лазерным излучением областей в кристаллических направлениях «а» и «с» в зависимости от энергии излучения, падающей на образец. По данным наших измерений найдено что диаметр кратера пропорционален корню квадратного от энергии, т. е.

$$l \sim \sqrt{E - E_{kp}}$$

где E_{kp} — пороговая энергия разрушения, а l — диаметр кратера. С целью определения E_{kp} представили l^2 от E энергии и путем экстраполяции на ось E определили пороговое значение энергии (см, рис. 1).

Полученные таким образом пороги: 170 J/cm^2 в случае мсек импульса и 35 J/cm^2 в случае гигантского импульса показывают хорошее совпадение с результатами из [4] где пороги соответственно оказались 190 J/cm^2 и 25 J/cm^2 .

Интересно заметить, что отношения измеренных по разным кристаллическим направлениям диаметров поврежденных областей в обоих режимах гене-

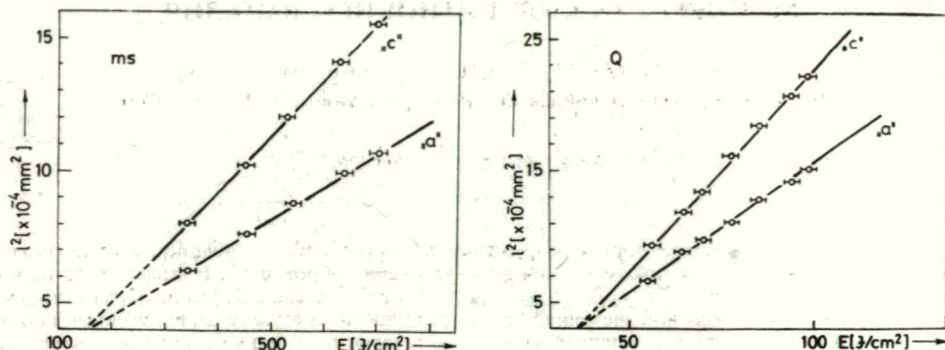


Рис. 1. (а) Зависимость изменения размера разрушенной области от падающей энергии в случае мсек импульса
(б) Зависимость изменения размера разрушенной области от падающей энергии в случае гигантского импульса.

рации лазера оказались равными при всех падающих энергиях равной 0,77. Это дает основание предположить, что при высоких температурах (около точки плавления) коэффициент теплопроводности в направлении «с» 1,3 раза превосходит коэффициент теплопроводности в направлении «а».

Литература

- [1] Горшков, Б. Г.: Лазерное разрушение щелочно-галогидных кристаллов. ФИАН Препринт № 174 (1976).
- [2] Архипов, Ю. П.: ФТТ. **14**, 1756 (1972).
- [3] Нанаи, Л.: Диссертация степени университетского доктора Сегед, (1975).
- [4] Nánai, L., I. Hevesi, I. Ketskeméty: Acta Phys. et Chem. Szeged **3—4**, 109 (1975).
- [5] Уляков, П. И.: ЖЭТФ **52**, 820 (1967).

LASER INDUCED DAMAGE OF V_2O_5 SINGLE CRYSTALS

L. Nánai, E. Szil, and I. Hevesi

The damage threshold of V_2O_5 single crystals irradiated by normal and Q-switched ruby laser pulses was studied. The size of the damaged region as a function of laser beam power density was investigated, and the damage threshold of samples was concluded by extrapolation. The results are in good accordance with damage threshold values obtained in other ways.

ОБ ОПТИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ НЕКОТОРЫХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

К. ПАПП, Л. НАНАИ, Э. СИЛ и И. ХЕВЕШИ

Кафедра экспериментальной физики Университета им. А. Йозефа, г. Сегед

(Поступило в редакцию 21. февраля 1978 г.)

Исследовались пороги разрушения лучем рубинового лазера некоторых щелочно-галогидных кристаллов (NaF, NaCl, KCl, LiF). Определены оптические стойкости этих же кристаллов в режиме свободной генерации и модуляции добротности лазера. Приведены возможные механизмы, приводящие к разрушению щелочно-галогидных кристаллов под влиянием лазерного излучения.

Введение

Развитие лазерной техники сильно ограничивается тем обстоятельством, что оптические элементы, входящие в состав лазерных и прочих установок при достижении некоторой определенной плотности лазерного излучения претерпевают необратимые изменения — разрушаются. Соответствующая плотность потока излучения, вызывающая разрушение называется порогом разрушения материала и, как правило, является трудноопределяемой величиной. Его значения сильно зависят от предыстории и свойств материала и от условий эксперимента. Данные, встречающиеся в литературе, относящиеся к пороговому значению, например NaCl, объединяют широкий интервал значений от 0,2 ГВт/см² до 2,0 ГВт/см² [1, 2]. Пока не существует единой теории разрушения прозрачных диэлектриков. По имеющимся литературным данным возможные механизмы разрушения можно группировать в следующие классы. Сильное поглощение на поверхностных дефектах и объемных включениях может привести к локальному нагреву, достаточному для разрушения [3]. Может произойти разрушение из-за механических напряжений гиперзвуковых фононов, возникающих вследствие вынужденного Мандельштам-Бриллюэн рассеяния света [4]. Согласно некоторым другим авторам [5] к разрушению приводит оптический пробой связанный с многофотонным поглощением и лавинной ионизацией.

Целью настоящей работы является определение порога разрушения ряда щелочно-галогидных кристаллов (NaF, NaCl, KCl, LiF) и выяснение их возможного механизма разрушения. Кристаллы, на которых были проведены исследования были выращены методом Киропулоса в Институте Кристаллографии АН СССР и в Исследовательской Лаборатории Кристаллофизики АН ВНР. Средний размер образцов был $5 \times 10 \times 2$ мм³. Лазерный луч был сфокусирован перпендикулярно к поверхности образцов.

Методика эксперимента

Схема установки, на которой были проведены исследования приведена на рис. 1. Световой импульс рубинового лазера (2) через ослабляющие фильтры (11) сфокусировался на поверхность образца (10). Часть излучения при помощи плоскопараллельных пластин (3) и (6) выводилась для определения энергии и формы импульса. Энергия излучения измерялась с помощью отградуирован-

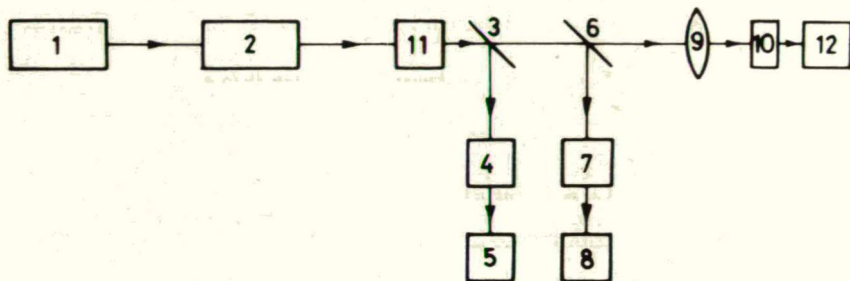


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки

ного болометра-самописца (4) и (5), а форма импульса с помощью фотоэлемента (7) и осциллоскопа (8). Разрушенная область исследовалась под микроскопом (12). Детальное описание основных узлов экспериментальной установки можно найти в работе [6].

Значение порога разрушения было определено путем экстраполяции из функции размера разрушенной области от падающей на кристалл энергии. Использование этого способа оправдывается теоретическими исследованиями [7] и также нашим опытом. Полученные таким путем пороги разрушения показывают хорошее совпадение с результатами других авторов [8].

Результаты измерений

Были определены пороги разрушения щелочно-галогидных кристаллов под влиянием лазерного излучения свободной генерации. Длительность импульсов составляла ~ 100 мсек. Значение порога разрушения было определено путем экстраполяции функции на ось падающей энергии. Результаты представлены на рис. 2.

Соответствующие пороговые значения в разных, используемых в литературе единицах сведены в табл. I.

Результаты измерений, относящиеся к использованию лазерного импульса модулированной добротности, видны на рис. 3. Длительность импульса составляла ~ 50 нсек.

Соответствующие пороговые значения для разных кристаллов сведены в табл. II.

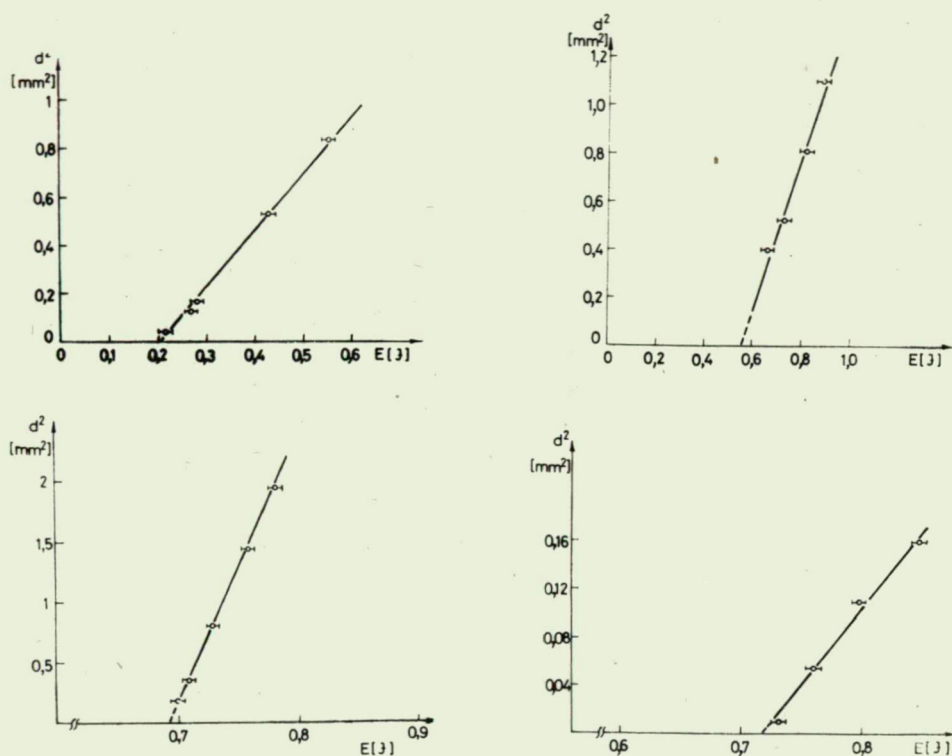


Рис. 2. Зависимость поперечных размеров кратера от падающей на образец энергии импульса свободной генерации. а — LiF, б — KCl, в — NaCl, г — NaF

Таблица I.

Материал	E_K [Дж]	$E_K \left[\frac{\text{В}}{\text{см}} \right]$	$P \left[\frac{\text{МВт}}{\text{см}^2} \right]$	$S \left[\frac{\text{Фотон}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}} \right] \times 10^{26}$
NaF	0,719	$2,74 \cdot 10^5$	200	6,98
NaCl	0,693	$2,67 \cdot 10^5$	190	6,63
KCl	0,5493	$2,16 \cdot 10^5$	158	5,51
LiF	0,201	$1,373 \cdot 10^5$	50	1,74

Таблица II.

Материал	E_K [Дж]	$E_K \left[\frac{\text{В}}{\text{см}} \right]$	$P \left[\frac{\text{МВт}}{\text{см}^2} \right]$	$S \left[\frac{\text{Фотон}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}} \right] \times 10^{28}$
NaF	0,0409	$2,915 \cdot 10^6$	22,7	8,37
NaCl	0,0364	$2,76 \cdot 10^6$	20,2	7,06
KCl	0,0363	$2,756 \cdot 10^6$	20,16	7,04
LiF	0,0224	$2,165 \cdot 10^6$	12,44	4,34

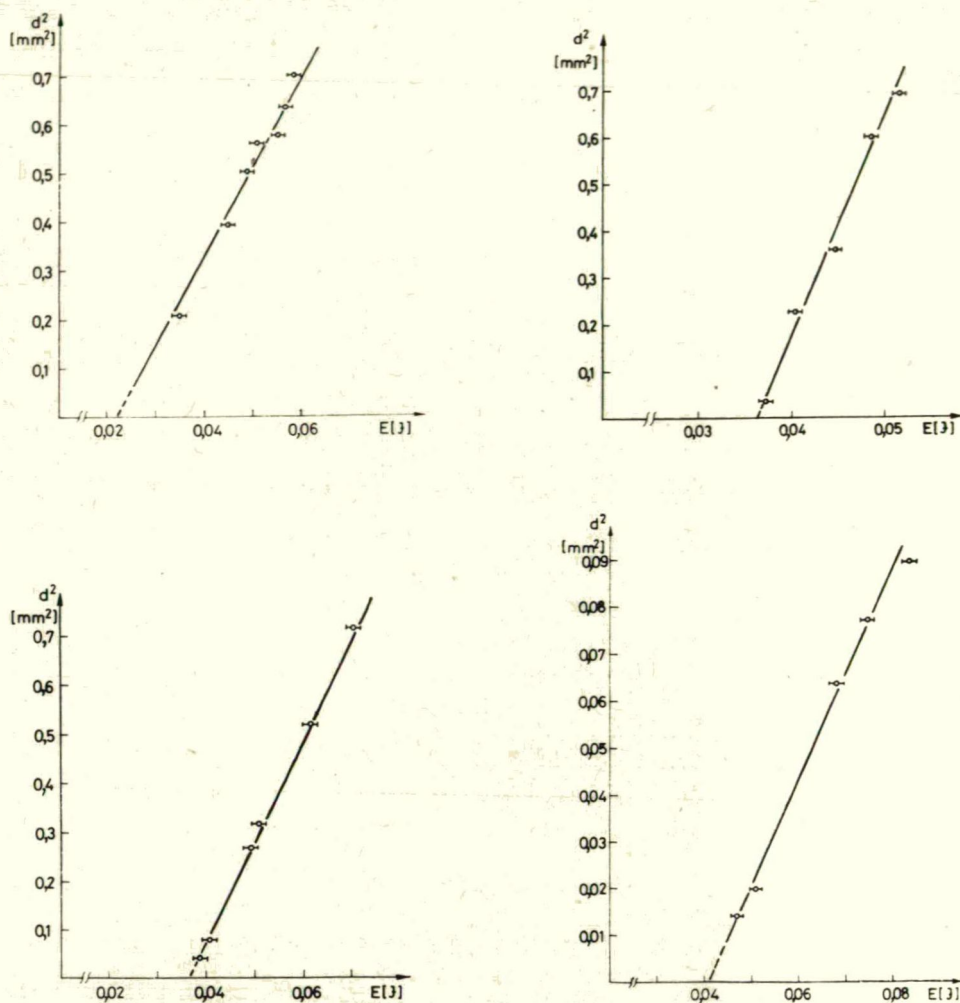


Рис. 3. Зависимость поперечных размеров кратера от падающей на образец энергии импульса модулированной добротности. а — LiF, б — KCl, в — NaCl, г — NaF.

Для сравнения пороговых значений разных кристаллов на рис. 4. представлены их соответствующие значения по отношению к пороговому значению кристалла NaCl.

Данные показывают хорошее совпадение с результатами работы [9].

Как показывают микроскопические исследования на поверхности кристалла в плоскости перпендикулярной к световому лучу образуются характерные трещины в главных направлениях (кубического кристалла). Их размеры меняются от десятой доли миллиметра до нескольких миллиметров. Глубины образующихся кратеров были меньше, они составляли несколько микронов. Попе-

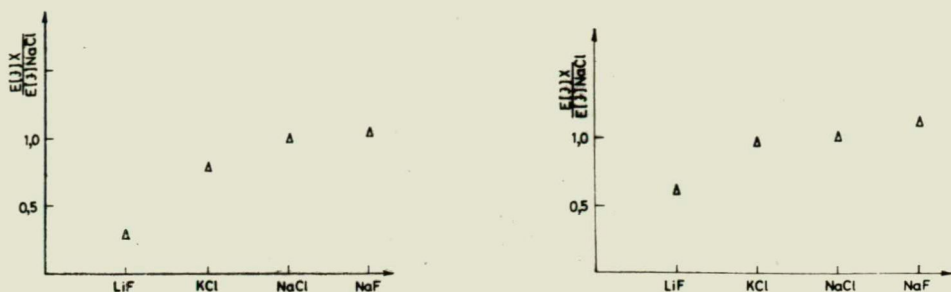


Рис. 4. Относительные к NaCl пороги разрушения. (а) импульс свободной генерации, (б) импульс модулированной добротности.

речные размеры кратеров в сторону глубины постепенно уменьшаются. Сравнивая картины разрушений при импульсе свободной генерации и модуляции добротности можно заключить что размеры разрушенных областей первых больше при одинаковых плотностях энергии. Имеется различие и в числе трещин, их больше в случае импульса модулированной добротности. В качестве иллюстрации картины разрушения в разных режимах работы лазера приводим фотографии разрушенных областей для кристалла NaF, на рис. 5 а и 5 б.

Дискуссия результатов

Как это видно из табл. I и II пороговые значения разных кристаллов разные, но для одинаковых длительностей импульсов они находятся в одном порядке значений. Это подтверждается одинаковым ходом кривых рис. 4. Из этого следует, что механизмы разрушения исследованных кристаллов разные. При разных режимах работы лазера они могут быть следующими:

а) Случай режима свободной генерации.

Реальные кристаллы, использованные в наших экспериментах хотя они и были достаточно чистые, все таки они имели с достаточно большой плотностью поверхностных дислокаций, достигающих $\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$ значений [10]. Поглощение лазерного излучения на таких дефектах и на всегда имеющихся включениях приводит к локальному нагреву в материале. Температурное распределение вокруг таких центров станет нестабильным из-за взаимодействия ближайших центров и неоднородной теплопроводности. Термоупругие напряжения, возникающие в приповерхностном слое приведут к механическому разрушению материала. Определяющая роль поглощающих центров подтверждается и тем, что при дефокусировки лазерного луча обнаруживаются больше центров разрушения [11].

б) Случай модулированной добротности.

Термические эффекты, характерные для случая импульса свободной генерации в данном случае из-за малой длительности импульсов не играют заметной роли.

Согласно расчетам, проведенным в [11] здесь можем считать двумя эффектами, приводящими к разрушению. Гиперзвуковые волны, возникающие

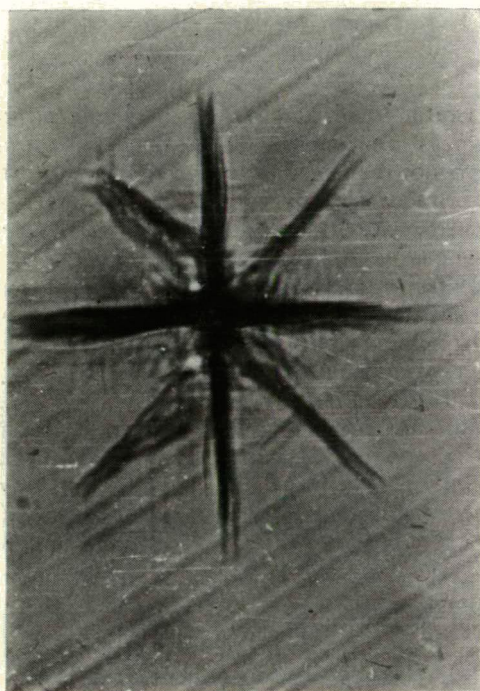
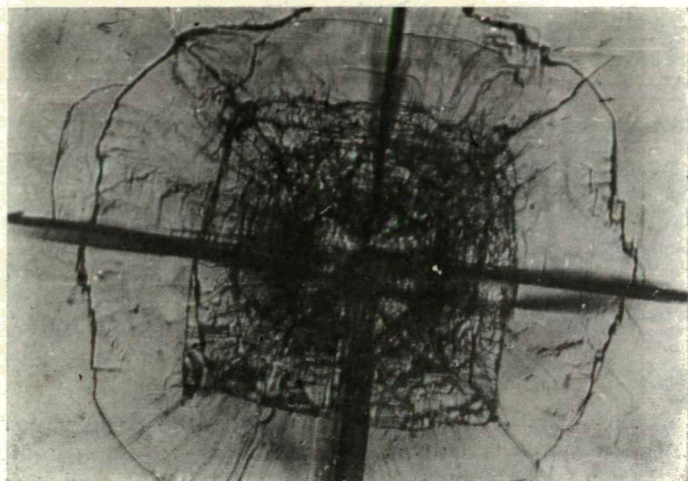


Рис. 5. Вуд поля разрушения кристалла NaF. (а) импульс свободной генерации, (б) импульс модулированной добротности.

под влиянием электрострикционного давления могут привести к механическому разрушению. С другой стороны, с помощью однофотонных переходов через локальные центры и многофотонных переходов из-за очень большой интенсивности падающего на образец излучения может произойти лавинная ионизация *т. е.* размножение свободных электронов. Они ускоряясь в поле лазерного излучения высвобождают другие электроны ударной ионизацией и, возникающее большое число свободных электронов поглощая лазерное излучение, приводит к оптическому пробое материала *т. е.* к разрушению. По оценкам Бломбергера [12] поле, необходимое для пробоя составляет $\sim 10^6$ В/см, которое совпадает с нашими результатами (табл. II). Заметим, что при исследовании картины разрушения мы часто наблюдали фиолетовое пятно (окраску) вокруг центра разрушения, которое указывает на появление V центров. Из этого можно заключить, что в кристалле появились галоидные ионы, а лишние электроны принимали участие в образовании лавины.

Литература

- [1] Giuliano, R.: Appl. Phys. Lett. **5**, 137 (1964).
- [2] Olness.: Appl. Phys. Lett. **8**, 283 (1966).
- [3] Данилейко, Ю. К., А. А. Макшанцев, А. М. Прохоров, В. А. Халимов-Манков: ЖЭТФ **58**, 31 (1970).
- [4] Архипов, Ю. П., В. А. Лихачев, В. В. Морозов, Ф. С. Файзуллоев: ФТТ **14**, 1756 (1972).
- [5] Блэмберген, Н.: Квантовая электроника **4**, 786 (1974).
- [6] Nánai, L., I. Hevesi, I. Ketskeméty: Acta Phys. et Chem. Szeged, **3—4**, 109 (1975).
- [7] Ашкинадзе, Б. М., В. И. Владимиров, В. А. Лихачев, Л. М. Шестопалов: ФТТ. **10**, 2403 (1969).
- [8] Беляев, Л. М., А. Н. Головистиков, В. В. Набатов: ФТТ. **17**, 3733 (1968).
- [9] Fradin, D. W., M. Bass: Appl. Phys. Lett. **22**, 206 (1973).
- [10] Воска, Р.: Частное сообщение.
- [11] Papp, K.: Диссертация степени университетского доктора, Сегед (1978).
- [12] Bloembergen N.: J. of Quantum Electronics QE—**10**, 375 (1974).

ON THE LASER-INDUCED DAMAGE OF SOME AKALI-HALIDE CRYSTALS

K. Papp, L. Nánai, E. Szil and I. Hevesi

Damage of some alkali-halide crystals produced by normal and Q-switched ruby laser pulses has been investigated. Optical resistance of crystals was examined, and the damage thresholds were determined. Some possible mechanisms have been proposed, to interpret the optical breakdown of these crystals.

О ПРИРОДЕ ФОТОПРОВОДИМОСТИ $pSi-nV_2O_5$ ГЕТЕРОСТРУКТУР

К. М. ДАТИЕВ,* Л. НАНАИ, Э. СИЛ, М. ТЭРЭЖ и И. ХЕВЕШИ

Кафедра Экспериментальной Физики Университета г. Сегед

*Факультет Электронной Техники Северо-Кавказного Политехнического Института
г. Орджоникидзе, СССР

(Поступило в редакцию 21. февраля 1978 г.)

Проведено исследование кинетики фотопроводимости $pSi-nV_2O_5$ гетероструктур при воздействии излучений He—Ne и рубинового лазеров. Показано, что характер релаксации фототока существенно зависит от величины обратного напряжения, действующего на гетеропереход. Установлено, что определяющим в процессе пересона фотоносителей являются токи, ограниченные пространственным зарядом. Сделана попытка объяснить механизм возникновения фотопроводимости и ее кинетики на основе полученных результатов.

Введение

В литературе имеются только данные об электрических и статических фотопроводящих свойствах гетероструктур на основе $Si-V_2O_5$ [1—3]. В данной работе приведены предварительные результаты исследований — необходимые для понимания фотоэлектрических явлений — кинетики фотопроводимости гетероструктур в системе $pSi-V_2O_5$ при воздействии излучения He—Ne и рубинового лазеров.

Исследуемый образец и методика проведения экспериментов

Методика изготовления образцов гетероструктур аналогично рассмотренной в [1] с той только разницей, что в качестве подложки использовался кремний p -типа с кристаллографической ориентацией (111). Толщина слоя составляла 0,035—0,04 мкм, а диаметры пятен ~ 2 мм. Схема экспериментальных образцов гетероструктур приведена на рис. 1.

Блок-схемы экспериментальных установок приведены на рис. 2.

Важнейшие параметры источников излучения:

а) He—Ne лазер: мощность $P=0,5$ мВт, длина волны $\lambda=0,6328$ мкм частота повторения импульсов ≈ 750 Гц, длительность импульсов $\tau=0,33$ мсек.

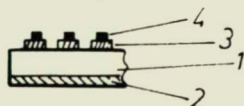


Рис. 1. Структура экспериментальных образцов. 1 — кремниевая подложка, 2 — алюминий, 3 — V_2O_5 , 4 — золото.

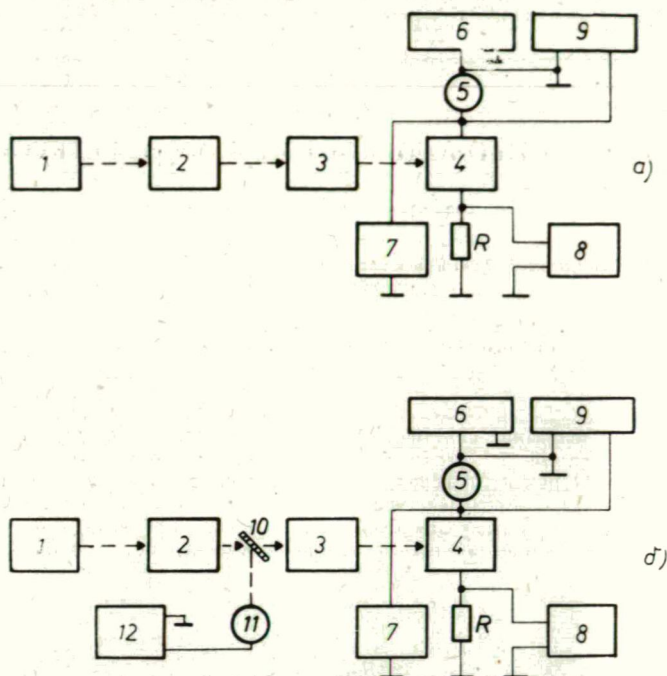


Рис. 2. Блок-схемы измерений кинетики фотопроводимости при воздействии излучения He—Ne (а) и рубинового (б) лазеров. 1 — He—Ne лазер, 2 — дисковый прерыватель, 2 — рубиновый лазер, 3 — набор нейтральных светофильтров, 4 — образец, 5 — амперметр, 6 — источники питания, 7—12 — вольтметры, 8 — осциллограф, 9 — компенсатор, 10 — отражатель, 11 — термоэлемент, 12 — калиброванный микрограф.

б) рубиновый лазер: энергия излучения менялась в интервале 0,01—0,40 Дж, длительность импульса $\tau = 700$ мксек, длина волны излучения $\lambda = 0,694$ мкм. Используемые сопротивления нагрузки были выбраны таким образом, что постоянное времени RC (где, C — емкость образца) во всех случаях было меньше 10 мксек.

Результаты измерений

Оказалось, что длительности времен нарастания и спада фототока, возникающего при воздействии He—Ne лазера существенно отличаются друг от друга и сильно зависят от величины обратного напряжения, как это видно из рис. 3. где t_c и t_n соответственно времена спада и нарастания, измеренные на полувывоте импульса. Кривые нарастания и спада показывают сложный ход: состоят примерно из приблизительно линейного и экспоненциального участков, причем длина линейных участков существенно зависит от величины обратного напряжения как это видно на рис. 4 и 5.

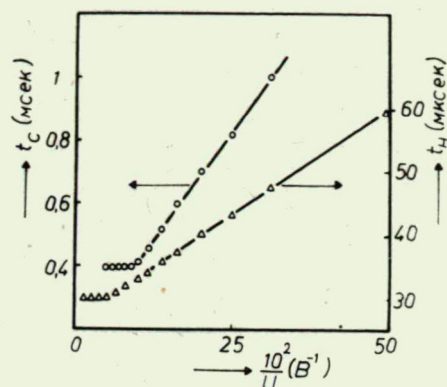


Рис. 3. Зависимость времени нарастания (t_r) и спада (t_c) импульса фототока от обратного напряжения при воздействии He—Ne лазера.

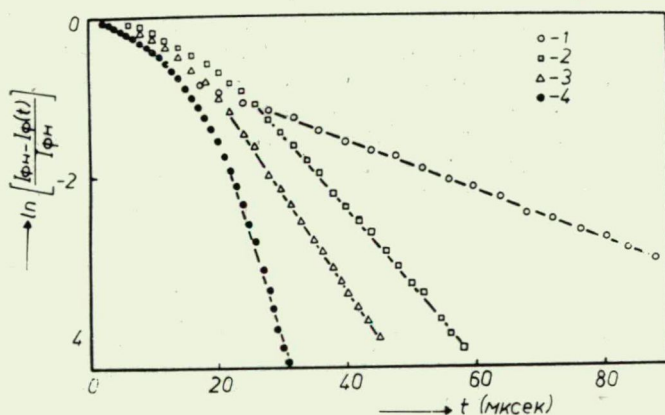


Рис. 4. Временная зависимость фототока, построенная в полулогарифмическом масштабе. Напряжения: 1 — 2В, 2 — 6В, 3 — 18В, 4 — 30В.

На рис. 6. приведена зависимость тока насыщения фототока (I_ϕ) от напряжения (U) в логарифмических масштабах.

Ток насыщения от напряжения зависит степенным образом ($I_\phi \sim U^k$), где показатель степени $k = 2,06 \pm 0,03$. Как известно, такая зависимость характерна при наличии токов ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ).

Типичная осциллограмма импульса фототока при воздействии рубинового лазера показана на рис. 7.

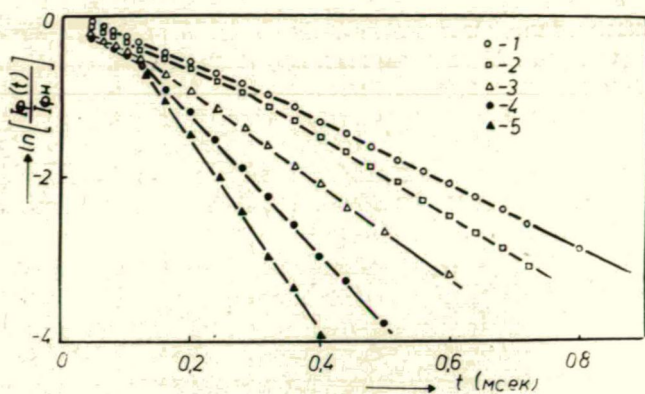


Рис. 5. Временная зависимость фототока спада (t_c), построенная в полупологарифмическом масштабе. Напряжения: 1 — 2В, 2 — 4В, 3 — 6В, 4 — 10 В, 5 — 20В.

Изучение участка нарастания импульса существенно затрудняется из-за пиковой структуры излучения рубинового лазера. Видно, что спад импульса имеет два хорошо различающихся участка: (I) характеризующийся относительно медленным (почти линейным) спадом, (II) спадом экспоненциального типа. На рис. 8. и 9. изображены зависимости спада фототоков от интенсивности излучения и от напряжения приложенного к образцу.

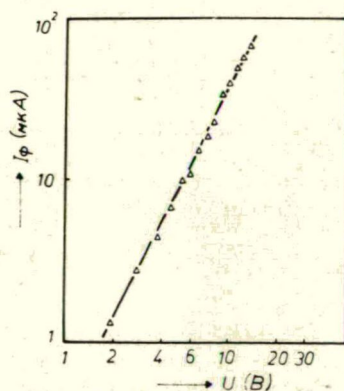


Рис. 6. Зависимость амплитуды импульса фототока от обратного напряжения при воздействии излучения He—Ne лазера.

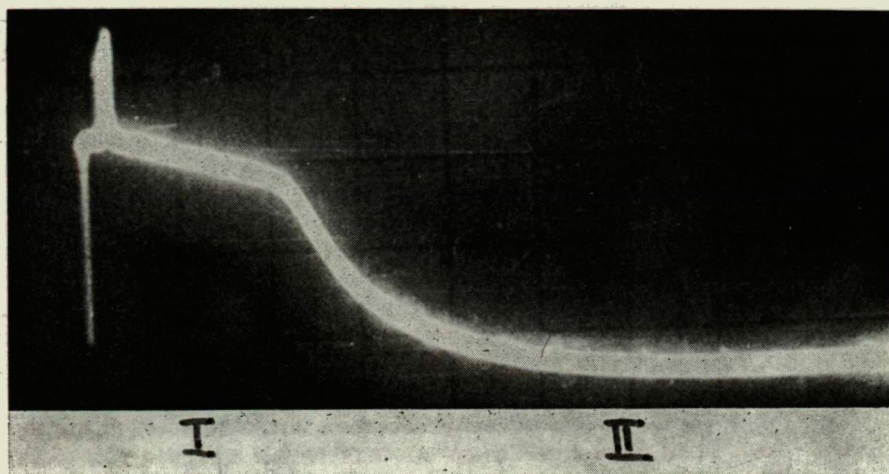


Рис. 7. Оциллограммы импульса фототока при воздействии излучения рубинового лазера. $U=20\text{В}$, развертка 2 мсек/дел.

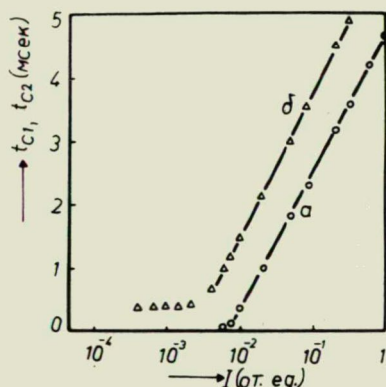


Рис. 8. Зависимость составляющих времени спада импульса фототока на участках I (t_{C1}) и II (t_{C2}) от интенсивности излучения рубинового лазера при $U=10\text{В}$. : а — t_{C1} , б — t_{C2} .

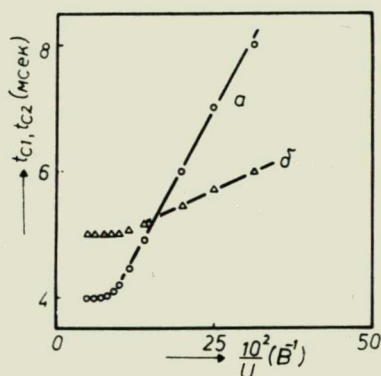


Рис. 9. Зависимость составляющих импульса фототока на участках I (t_{C1}) и II (t_{C2}) от обратного напряжения при воздействии излучением рубинового лазера.: а — t_{C1} , б — t_{C2} .

Интерпретация результатов

На основе данных [4] известно, что поглощение лазерного излучения слоем V_2O_5 в рассматриваемых структурах пренебрежимо мало, а кремний в этом диапазоне является сильно поглощающим элементом. Ток $p-n$ перехода при запирающем напряжении определяется током неосновных носителей заряда. До возбуждения носителей светом, около $p-n$ перехода (на обеих сторонах)

существует широкой обедненный слой. Учитывая кристаллический характер и большую концентрацию локализованных состояний получим, что падение напряжения происходит фактически на кремнии. Под влиянием возбуждающего света в кремнии генерируются носители разного знака. Ширина обедненного слоя должна бы уменьшиться и должно произойти перераспределение спада напряжения на рассматриваемых слоях. По данным рис. 6. стационарное значение $I \sim U^2$, которое указывает на то, что стационарный ток освещенного образца ограничивается пространственным зарядом. Поскольку подвижность носителей заряда в V_2O_5 на несколько порядков меньше чем в кремнии, а также учитывая, что дно зоны проводимости в V_2O_5 лежит выше чем дно зоны проводимости в кремнии [5], постольку соит предположить, что пространственный заряд образуется в V_2O_5 [6], следовательно, из-за очень близкой к квадратичной зависимости $I=f(U)$ есть основание предполагать, что практически все напряжение падает на V_2O_5 .

Интерпретацию кривых нарастания фототока можно провести следующим образом. Предполагая что время жизни τ_{Si} носителей в области пространственного заряда в Si достаточно высоко при $t \ll \tau$, концентрация неосновных носителей вблизи границы растет линейно и инжекцией носителей в V_2O_5 пока можно пренебречь. При достижении достаточно большой концентрации, инжекция носителей в V_2O_5 станет доминирующей, причем происходит перераспределение спада напряжения и заполнение ловушек в V_2O_5 . То обстоятельство, что с ростом обратного напряжения длительности нарастания импульсов падают, объясняется тем, что с ростом напряжения время необходимое для перераспределения потенциалов значительно падает.

Времена нарастания фототока при освещении излучением рубинового лазера свободной генерации корректно не анализируются из-за очень сложной их структуры.

Острый пик, появляющийся в начальном участке фототока (рис. 7.) который часто встречается при такого рода экспериментах повидимому связан с появлением носителей из-за неоднородного термического перегрева поверхности [7], поэтому здесь дальше не обсуждается.

Спад кривых фототока состоит из двух участков. Значения фототока на первом участке спада только незначительно отличается от фототока освещенного образца и приблизительно линейно падает со временем. Из этого следует, что за это время распределение потенциала на системе $pSi - nV_2O_5$ не меняется значительно. Носители остаются локализованными вблизи границы и концентрация их меняется только незначительно. Это предположение не противоречит данным рис. 9., где видно, что в довольно широком интервале значений произведение Ut_{C_1} остается постоянным.

Спад второго участка только слабо зависит от напряжения (рис. 9.) но остается сильно зависящим от интенсивности излучения (рис. 8.). Это говорит о том, что его можно связать с опустошением заполненных инжектирующим током ловушек слоя V_2O_5 . Пока инжекция носителей из Si существует (участок I.), изменение концентрации заполненных ловушек пренебрежимо мало, а при прекращении инжекции будет происходить перераспределение напряжения на образце и начинают действовать процессы, связанные с высвобождением носителей из заряженных ловушек (участок II.).

Вышеуказанные выводы являются результатами предварительных экспериментальных исследований. И впредь ведутся исследования для более подробного выяснения характера и природы фототока гетероперехода.

* * *

Авторы выражают благодарность профессору И. Кечкемети за предоставление возможности выполнения работы и за постоянное к ней внимание.

Литература

- [1] Süli Á., L. Michailovits, S. D. Kurmashev, I. Hevesi: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **22**, 45 (1976).
- [2] Süli Á., L. Michailovits, I. Hevesi: *Amorphous semiconductors*, pp. 307—312, 1976.
- [3] Mackus P. A., Á. Süli, M. I. Török, I. Hevesi: *Thin Solid Films* **42**, 17 (1977).
- [4] Nánai L., I. Hevesi, I. Ketskéméty: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **21**, 109 (1975).
- [5] Datiev K. M., Á. Süli, L. Michailovits, I. Hevesi: (to be published)
- [6] Lampert M. A.: *Current Injection in Solids*, AP New York and London, 1970.
- [7] Боруц А. А., М. С. Бродун: *ЖЭТФ*, **58**, 26 (1970).

ON THE NATURE OF PHOTOCONDUCTION OF $pSi-nV_2O_5$ HETEROSTRUCTURE

K. M. Datiev, L. Nánai, E. Szil, M. Török and I. Hevesi

The mechanism of photoconduction of $pSi-nV_2O_5$ heterostructure, produced by He—Ne and ruby laser light was studied. It was demonstrated, that the relaxation time of photocurrent depends essentially on inverse voltage. The space charge limited currents have an important role in photoconduction. An attempt is made to interpret the kinetics of photoconduction on the basis of experimental results.

INDEX

<i>G. Papp and I. Gyémánt</i> : Binding energies of Transition Metal Impurities in Aluminium	353
<i>C. K. Misra and M. C. Saxena</i> : Dipole Relaxation and Solid Rotator Phase Investigations in some Polar Liquids in Dilute Solution	357
<i>M. Hilbert and B. Némethy</i> : Effect of Solvent Reorientation Relaxation on the Luminescence Properties of Dyes in Rigid Matrices	365
<i>Э. Варга, Л. Козма, Э. Фаркаш и М. Молнар</i> : О механизме выцветания молекул красителя родамина 6Ж	371
<i>F. Pintér, L. Gáti, L. Vize and J. Klebiczki</i> : Investigations on Degree of Polarization of Laser Radiation of Organic Dye Solutions	381
<i>Б. А. Бушук, А. Н. Рубинов и А. П. Ступак</i> : Пикосекундная спектроскопия полярных растворов красителей при антистоксовом возбуждении	387
<i>А. Н. Рубинов, Б. А. Бушук и А. П. Ступак</i> : Измерение возбужденного синглет-синглетного поглощения растворов сложных молекул методом пикосекундного фотолиза	391
<i>I. Sánta, B. Rácz, L. Kozma and B. Némethy</i> : Investigations of uv TEA N ₂ Lasers	395
<i>Л. Нанаи, Э. Сил и И. Хевеши</i> : О природе разрушения лазерным лучом монокристаллов пятиокиси ванадия	405
<i>К. Палп, Л. Нанаи, Э. Сил и И. Хевеши</i> : Об оптической прочности некоторых щелочно-галоидных кристаллов	407
<i>К. М. Датиев, Л. Нанаи, Э. Сил, М. Тэрэк и И. Хевеши</i> : О природе фотопроводимости pSi—nV ₂ O ₅ гетероструктур	415



B 83268

A kiadásért felelős: Dr. Tandori Károly
1978

A kézirat nyomdába érkezett: 1978. április. Megjelenés november
Példányszám: 1000. Ábrák száma 46. Terjedelem: 6,47 (A/5) ív

Készült monószedéssel, íves magasnyomással, az MNOSZ 5601—50/A szabványok szerint
78-1752 — Szegedi Nyomda — F. v.: Dobó József igazgató

TOMI PRIORES

Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1928—29.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom. II,	Fasc. 1—2,	1932.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom. III,	Fasc. 1—3,	1934.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom. IV,	Fasc. 1—3,	1934.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom. V,	Fasc. 1—3,	1937.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom. VI,	Fasc. 1—3,	1938.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom. VII,	Fasc. 1—3,	1939.
Acta Chemica et Physica	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1942.
Acta Chemica et Physica	Tom. II,	Fasc. 1—6,	1948—50.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. I,	Fasc. 1—4,	1955.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. II,	Fasc. 1—4,	1956.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. II,	Fasc. 1—5,	1957.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IV,	Fasc. 1—2,	1958.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IV,	Fasc. 3—4,	1958.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. V,	Fasc. 1—2,	1959.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. V,	Fasc. 3—4,	1959.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VI,	Fasc. 1—4,	1960.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VII,	Fasc. 1—2,	1961.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VII,	Fasc. 3—4,	1961.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VIII,	Fasc. 1—2,	1962.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VIII,	Fasc. 3—4,	1962.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IX,	Fasc. 1—2,	1963.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IX,	Fasc. 3—4,	1963.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IX,	Fasc. 3—4,	1963.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. X,	Fasc. 1—2,	1964.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. X,	Fasc. 3—4,	1964.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XI,	Fasc. 1—2,	1965.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XI,	Fasc. 3—4,	1965.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XII,	Fasc. 1—2,	1966.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XII,	Fasc. 3—4,	1966.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIII,	Fasc. 1—2,	1967.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIII,	Fasc. 3—4,	1967.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIV,	Fasc. 1—2,	1968.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIV,	Fasc. 3—4,	1968.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XV,	Fasc. 1—2,	1969.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XV,	Fasc. 3—4,	1969.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVI,	Fasc. 1—2,	1970.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVI,	Fasc. 3—4,	1970.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVII,	Fasc. 1—2,	1971.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVII,	Fasc. 3—4,	1971.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVIII,	Fasc. 1—2,	1972.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVIII,	Fasc. 3—4,	1972.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIX,	Fasc. 1—2,	1973.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIX,	Fasc. 3,	1973.
Acta Physica et Chemica, Nova Series	Tom. XIX,	Fasc. 4,	1973.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XX,	Fasc. 1—2,	1974.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XX,	Fasc. 3,	1974.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XX,	Fasc. 4,	1974.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XXI,	Fasc. 1—2,	1975.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XXI,	Fasc. 3—4,	1975.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XXII,	Fasc. 1—4,	1976.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XXIII,	Fasc. 1,	1977.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XXIII,	Fasc. 2—3,	1977.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XXIII,	Fasc. 4,	1977.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XXIV,	Fasc. 1—2,	1978.